

- N - R

ADRIANA DONEA

NICOLAE ARSENESCU
ION POPA

DORU MIRON

CHIMIE

PENTRU
STUDENTII
STRĂINI

VOLUMUL



EDITURA DIDACTICĂ ȘI PEDAGOGICĂ, BUCUREȘTI — 1983

MINISTERUL EDUCAȚIEI ȘI ÎNVĂȚĂMÎNTULUI

conf. dr. NICOLAE ARSENEȘCU

asist. dr. ADRIANA DONEA

ION POPA

asist. DORU MIRON

CHIMIE

PENTRU STUDENTII STRĂINI

VOLUMUL

II



EDITURA DIDACTICĂ ȘI PEDAGOGICĂ, BUCUREȘTI

Lucrarea a fost analizată și aprobată de colectivele catedrelor
de specialitate, de conducerea Institutului de învățămînt superior
din Pitești și conducerea Universității din Cluj-Napoca.

Coordonatorul lucrării: conf. dr. N. ARSENESCU

Contribuția autorilor la elaborarea lucrării este următoarea:

asist. dr. A. DONEA: cap. 1, 2, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11

conf. dr. N. ARSENESCU,

I. POPA,

asist. D. MIRON:

cap. 3, 4, 12, 13, 14, 15, 16

Redactor: ing. Mariana Rodica Cărbunar
Tehnoredactor: Sanda Dumitrașcu
Grafician: Nicolae Sirbu

Plan editură: 9313. Coli de tipar 12.

Bun de tipar: 16.03.1983



Tiparul executat sub comanda
nr. 1580 la

Intreprinderea poligrafică
„13 Decembrie 1918”

Str. Grigore Alexandrescu 89-97,
București,
Republica Socialistă România

CUPRINS

1. Structura compușilor organici	
1.1. Elemente organogene	7
1.2. Factori determinanți	7
1.3. Clasificarea compușilor organici	9
1.4. Efecte electronice	10
1.4.1. Efectul inductiv	10
1.4.2. Efectul electromer ..	12
2. Reactivitatea compușilor organici	
2.1. Scindarea și formarea legăturilor chimice	15
2.2. Reactivi	17
2.3. Tipuri de reacție	17
3. Izomeria	
3.1. Izomeria de structură	22
3.1.1. Izomeria de catenă ..	22
3.1.2. Izomeria de poziție ..	23
3.1.3. Izomeria de funcțiune	23
3.1.4. Tautomeria	24
3.2. Izomeria spațială (stereoizomeria)	24
3.2.1. Izomeria de configurație	24
3.2.2. Izomeria de conformație	27
4. Hidrocarburi	
4.1. Hidrocarburi aciclice saturate (Alcani, parafine)	29
4.1.1. Nomenclatură și izomerie de catenă	29
4.1.2. Radicali organici	30
4.1.3. Răspîndire în natură. Metode de preparare	31
4.1.4. Proprietăți fizice ..	32
4.1.5. Proprietăți chimice ..	33
4.2. Hidrocarburi ciclice saturate (Cicloalcani, cicloparafine, naftene)	35
4.2.1. Nomenclatură	36
4.2.2. Clasificarea cicloalcanilor	36
4.2.3. Teoria tensiunii în cicluri	36
4.3. Hidrocarburi aciclice nesaturate cu o dublă legătură (Alchene, olefine)	37
4.3.1. Nomenclatură	37
4.3.2. Structură și izomerie	37
4.3.3. Metode de preparare	38
4.3.4. Proprietăți fizice ..	39
4.3.5. Proprietăți chimice ..	39
4.4. Hidrocarburi nesaturate cu două duble legături (alchadiene, diene)	44
4.4.1. Nomenclatură și structură	44
4.4.2. Metode de preparare	45
4.4.3. Proprietăți fizice	45
4.4.4. Proprietăți chimice ..	45
4.5. Hidrocarburi aciclice nesaturate cu triplă legătură. (Alchine, acetilene)	46
4.5.1. Nomenclatură	47
4.5.2. Structură și izomerie	47
4.5.3. Metode de preparare	47
4.5.4. Proprietăți fizice ...	48
4.5.5. Proprietăți chimice ..	48
4.6. Hidrocarburi aromatice (Arene)	52
4.6.1. Clasificare	52
4.6.2. Structura benzenului. Caracterul aromatic ..	52
4.7. Hidrocarburi aromatice mononucleare	55
4.7.1. Răspîndire în natură. Metode de preparare	55
4.7.2. Proprietăți fizice	56
4.7.3. Proprietăți chimice ..	56

4.8. Hidrocarburi aromatice polinucleare cu nuclee izolate ..	60	8. Acizi carboxilici	
4.9. Hidrocarburi aromatice polinucleare condensate	61	8.1. Nomenclatură	101
4.9.1. Naftalina	61	8.2. Clasificare	101
4.9.2. Antracenu	62	8.3. Metode de preparare	102
5. Compuși halogenați		8.3.1. Metode oxidative	102
5.1. Nomenclatură	63	8.3.2. Metode hidrolitice ..	103
5.2. Clasificare	63	8.3.3. Metode bazate pe reacții de adiție	104
5.3. Metode de preparare	64	8.4. Proprietăți fizice	104
5.3.1. Metode bazate pe reacții de substituție	64	8.5. Proprietăți chimice	105
5.3.2. Metode bazate pe reacții de adiție	66	8.5.1. Aciditatea	105
5.4. Proprietăți fizice	67	8.5.2. Reacții de substituție a hidrogenului grupei carboxil	106
5.5. Proprietăți chimice	67	8.5.3. Reacții de substituție a grupei OH	106
5.5.1. Reacții de substituție	68	8.5.4. Reacții de eliminare ..	107
5.5.2. Reacție de inserție ..	71	8.6. Reprezentanți	108
5.5.3. Reacții de eliminare ..	71	9. Derivați funcționali ai acizilor carboxilici	
5.6. Reprezentanți	71	9.1. Amide	110
6. Compuși hidroxilici		9.1.1. Nomenclatură	111
6.1. Alcooli	73	9.1.2. Metode de preparare	111
6.1.1. Nomenclatură	73	9.1.3. Proprietăți fizice	112
6.1.2. Clasificare	73	9.1.4. Proprietăți chimice ..	112
6.1.3. Metode de preparare ..	74	9.1.5. Reprezentanți	113
6.1.4. Proprietăți fizice	75	9.2. Cloruri acide	114
6.1.5. Proprietăți chimice ..	76	9.2.1. Nomenclatură	114
6.1.6. Reprezentanți	79	9.2.2. Metode de preparare	115
6.2. Polioli	79	9.2.3. Proprietăți fizice	115
6.3. Fenoli	81	9.2.4. Proprietăți chimice ..	115
6.3.1. Nomenclatură	81	9.2.5. Reprezentanți	116
6.3.2. Clasificare	81	9.3. Anhidride	117
6.3.3. Metode de preparare ..	82	9.3.1. Nomenclatură	117
6.3.4. Proprietăți fizice	82	9.3.2. Metode de preparare	117
6.3.5. Proprietăți chimice ..	83	9.3.3. Proprietăți fizice	118
6.3.6. Reprezentanți	85	9.3.4. Proprietăți chimice ..	118
7. Compuși carbonilici		9.3.5. Reprezentanți	119
7.1. Aldehide	86	9.4. Esteri	119
7.1.1. Nomenclatură	86	9.4.1. Nomenclatură	119
7.1.2. Metode de preparare ..	86	9.4.2. Metode de preparare	120
7.1.3. Proprietăți fizice	88	9.4.3. Proprietăți fizice	122
7.1.4. Proprietăți chimice ..	88	9.4.4. Proprietăți chimice ..	122
7.1.5. Reprezentanți	96	9.4.5. Reprezentanți	124
7.2. Cetone	96	9.5. Nitrili	130
7.2.1. Nomenclatură	96	9.5.1. Nomenclatura	130
7.2.2. Metode de preparare	96	9.5.2. Metode de preparare	131
7.2.3. Proprietăți fizice ..	98	9.5.3. Proprietăți fizice	131
7.2.4. Proprietăți chimice ..	98	9.5.4. Proprietăți chimice ..	131
		9.5.5. Reprezentanți	132

10. Derivați funcționali ai acidului carbonic	
11. Compuși cu azot	
11.1. Nitroderivați	135
11.1.1. Nomenclatură	135
11.1.2. Clasificare	136
11.1.3. Metode de preparare	136
11.1.4. Proprietăți fizice	137
11.1.5. Proprietăți chimice	138
11.1.6. Reprezentanți	140
11.2. Amine	140
11.2.1. Nomenclatură	140
11.2.2. Clasificare	140
11.2.3. Metode de preparare	141
11.2.4. Proprietăți fizice	142
11.2.5. Proprietăți chimice	142
11.2.6. Reprezentanți	146
11.3. Săruri de diazoniu	146
11.3.1. Nomenclatură	146
11.3.2. Metode de preparare	146
11.3.3. Proprietăți fizice	147
11.3.4. Proprietăți chimice	147
12. Hidroxiacizi	
12.1. Acizi alcoolici	149
12.1.1. Metode de preparare	149
12.1.2. Proprietăți fizice	149
12.1.3. Proprietăți chimice	149
12.1.4. Reprezentanți	150
12.2. Acizi fenoli	151
13. Aminoacizi	
13.1. Nomenclatură	153
13.2. Clasificare	153
13.3. Metode de preparare	155
13.4. Proprietăți fizice	155
13.5. Proprietăți chimice	155
13.6. Betaine	157
13.7. Aminoacizi neconstituenți ai proteinelor	158
13.8. Peptide	158
13.8.1. Proprietățile peptidelor	159
13.8.2. Reprezentanți	159
14. Proteine	
14.1. Clasificarea proteinelor	160
14.2. Compoziția proteinelor	161
14.3. Structura proteinelor	161
14.4. Proprietățile proteinelor	162
14.4.1. Denaturarea proteinelor	162
14.4.2. Proprietăți chimice	162
14.5. Reprezentanți	163
14.6. Proteide	163
15. Hidrați de carbon	
15.1. Nomenclatură	164
15.2. Clasificare	164
15.3. Monoglicide (oze)	164
15.3.1. Structura monoglicidelor	166
15.3.2. Proprietăți fizice	169
15.3.3. Proprietăți chimice	169
15.3.4. Reprezentanți	175
15.4. Oligozaharide (oligoglucide)	177
15.5. Poliglucide (polizaharide)	180
15.5.1. Amidonul	180
15.5.2. Glicogenul	182
15.5.3. Celuloza	182
15.6. Heterozide	185
16. Compuși heterociclici	
16.1. Heterociclici de cinci atomi, monoheteroatomi	186
16.1.1. Grupa furanului	186
16.1.2. Grupa tiofenului	187
16.1.3. Grupa pirolului	187
16.2. Heterociclici de cinci atomi diheteroatomici	189
16.3. Hexaheterociclici monoheteroatomici	191

1

STRUCTURA COMPUȘILOR ORGANICI

1.1. ELEMENTE ORGANOGENE

Chimia organică este chimia hidrocarburilor și a derivaților lor.

Numărul foarte mare al compușilor organici cunoscuți (cîteva milioane), la care se adaugă anual zeci de mii de substanțe noi, descoperite sau sintetizate în laborator, motivează studiarea acestora într-un capitol aparte al chimiei.

Cu toate că numărul compușilor organici este foarte mare, cel al elementelor organogene (care intră în compoziția compușilor organici) este mic.

Elementul indispensabil al compușilor organici este carbonul.

Alături de carbon, cu puține excepții (500—600 compuși) este prezent hidrogenul, adesea oxigenul, azotul și uneori sulful și halogenii. În compușii organici se mai găsesc, uneori, fosfor, precum și unele metale (Na, Ca, Mg, Cu, Zn etc.).

Prin sinteză pot fi obținuți, însă, compuși organici care conțin oricare alt element; numărul potențial al acestora fiind nelimitat.

1.2. FACTORI DETERMINANȚI

Structura chimică a unei molecule reprezintă modul de legare și dispunere în spațiu a atomilor componenți.

Legăturile chimice din compușii organici sînt, în marea lor majoritate, legături covalente, iar orbitalii monoelectronici destinați formării acestor legături, apar la unele elemente organogene în stare fundamentală a structurii lor electronice (H, X, N, S), iar la altele în (sau și în) stare hibridizată a acesteia (C, O, N, S) (tab. 1).

Însăși existența structurii chimice a compușilor organici este determinată de proprietățile legăturii covalente, precum și de proprietățile specifice ale atomului de carbon.

Astfel proprietățile legăturii covalente -- dirijarea în spațiu a legăturilor (după direcții bine determinate), existența între legături a unor unghiuri, iar între atomi a unor distanțe definite -- caracteristice și constante pentru fiecare moleculă organică, asigură unitatea structurală a acesteia.

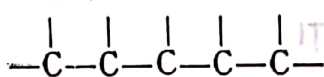
Caracteristica esențială a compușilor organici constă în existența unor legături puternice carbon-carbon, care se datorează capacității atomilor de carbon de a se uni între ei formînd catene (lanțuri) stabile. Această proprie-

Tabelul 1

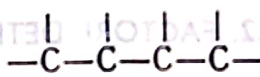
Tipuri de hibridizare în legături chimice ale atomilor principalelor elemente organogene

Element	Tip de hibridizare	Simetria orbitalilor de legătură	Unghiul orbitalilor de legătură	Număr și tip de dublete	Tip de legătură	Exemple
C	sp^3	Tetragonală	$109^\circ 28'$	4σ	Simplă	$\diagup C - C \diagdown$
	sp^2	Trigonală	120°	$3\sigma, 1\sigma$	Dublă	$\diagup C = C \diagdown$
	sp	Digonală	180°	$2\sigma, 2\pi$	Triplă	$-C \equiv C-$
O	sp^3	Unghiulară	105°	2σ	Simplă	$\begin{array}{c} \diagup C \diagdown \\ \\ :O: \\ \\ H \end{array}$
	sp^2	Trigonală	120°	$1\sigma, 1\pi$	Dublă	$:O=C<$, $:O=N-$
N	sp^3	Tetragonală	$109^\circ 28'$	4σ	Simplă	$\begin{array}{c} \diagup N^+ - C \diagdown \\ \\ - \end{array}$
	sp^2	Trigonală	120°	3σ	Simplă	$\begin{array}{c} \diagup \ddot{N} - C \diagdown \\ \\ - \end{array}$
	sp^2	Trigonală	120°	$2\sigma, 1\pi$	Dublă	$-N=C<$
	sp	Digonală	180°	$1\sigma, 2\pi$	Triplă	$N \equiv C-$

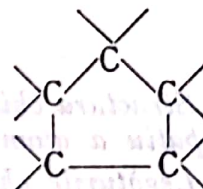
tate a atomului de carbon face posibilă existența unui număr practic nelimitat de compuși care conțin carbon, având catene liniare, ramificate sau ciclice:



Catenă liniară



Catenă ramificată



Catenă ciclică

Atomii de carbon ai unei catene pot fi uniți prin *legături simple* — în cazul *compușilor saturați* — sau *multiple* (duble sau triple) — în cazul *compușilor nesaturați*.

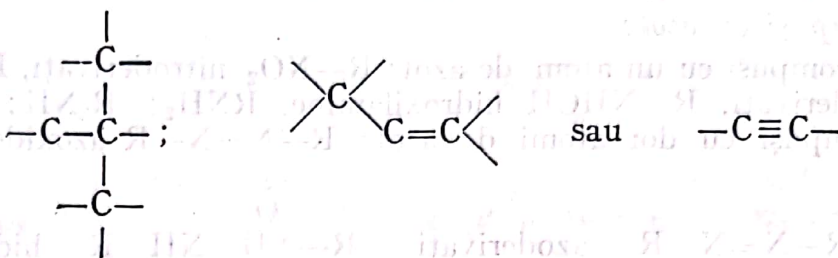
Natura atomilor de carbon conținuți în aceste catene este diferită, în funcție de numărul covalențelor sale realizate cu alți atomi de carbon. În acest sens distingem:

— *atom de carbon primar*, care are o singură legătură covalentă satisfăcută de un alt atom de carbon $-C-C-$;

— *atom de carbon secundar*, care are două legături covalente satisfăcute de alți doi atomi de carbon (legături simple) sau de un singur atom de carbon

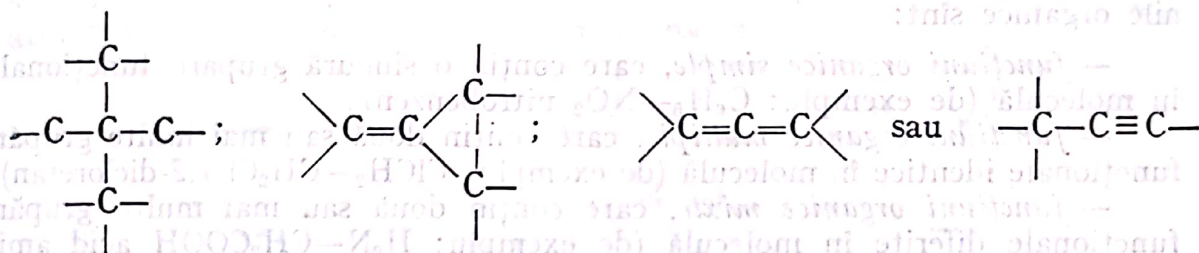
(legătură dublă) $-C-C-C-$ sau $>C=C<$;

— *atom de carbon terțiar*, care are trei covalențe satisfăcute de alți trei atomi de carbon (legături simple),



de alți doi atomi de carbon (o legătură simplă și o legătură dublă) sau de un singur alt carbon (legătură triplă);

— *atom de carbon cuaternar*, care are toate covalențele satisfăcute cu atomi de carbon, și anume: cu alți patru atomi de carbon



(legături simple), cu alți trei carboni (două legături simple și o legătură dublă) și cu alți doi carboni (două legături duble sau o legătură simplă și o legătură triplă).

Corelînd starea de hibridizare a atomului de carbon cu natura acestuia, atomul de carbon poate fi:

sp^3 — atom de carbon primar, secundar, terțiar sau cuaternar;

sp^2 — atom de carbon secundar, terțiar sau cuaternar;

sp — atom de carbon terțiar sau cuaternar.

1.3. CLASIFICAREA COMPUȘILOR ORGANICI

Moleculele compușilor organici sînt formate dintr-un rest hidrocarbonat (alcătuit din carbon și hidrogen) de care sînt legate celelalte elemente organogene (O, N, S, P, halogeni etc. denumite în general heteroatomi), care stau la baza majorității grupărilor funcționale.

Clasificarea actuală a compușilor organici are la bază definiția acestora (v. 1.1), împărțindu-i în:

— *Hidrocarburi* — compuși organici alcătuiți numai din carbon și hidrogen, care la rîndul lor se subîmpart după natura catenei hidrocarbonate în *aciclice* și *ciclice* și după felul legăturii dintre atomii de carbon în *saturate*, *nesaturate*, *aromatice* (v. Hidrocarburi).

— *Funcțiuni organice* — clase de compuși organici în care atomi sau grupări caracteristice de atomi sînt legate de un rest hidrocarbonat, conferind moleculei proprietăți specifice.

După natura heteroatomilor componenți acestea se subîmpart în:

— *compuși cu halogen*: $R-X$ — compuși halogenați cu derivați halogenați;

— *compuși cu oxigen*: $R-OH$ — alcooli, $Ar-OH$ — fenoli, $R-O-R$ — eteri, $R-CHO$ — aldehyde, $R-COR$ — cetone, $R-COOH$ — acizi carboxilici;

— *derivați funcționali ai acizilor carboxilici*: $R-\text{CONH}_2$ amide, $R-\text{COCl}$ cloruri acide, $(R-\text{CO})_2\text{O}$ anhidride, $R-\text{COOR}'$ esteri, $R-\text{CN}$ nitrili;

— *compuși cu azot*:

— compuși cu un atom de azot: $R-\text{NO}_2$ nitroderivați, RNO nitrozo-derivați, $R-\text{NHOH}$ hidroxilamine, RNH_2 ; R_2NH ; R_3N amine,

— compuși cu doi atomi de azot: $R-\text{N}=\text{N}-R$ azoxiderivați,

$$\begin{array}{c} \downarrow \\ \text{O} \end{array}$$
 $R-\text{N}=\text{N}-R$ azoderivați, $R-\text{NH}-\text{NH}-R$ hidrazoderivați,

$\text{Ar}-\text{N}^+\equiv\text{N}]\text{X}^-$ săruri de diazoniu;

— *compuși cu sulf*: $R-\text{SH}$ tioli (mercaptani), ArSH tiofenoli, $R-\text{S}-R$ tioeteri (sulfuri), $R-\text{S}-\text{S}-R$ disulfuri, RSO_3H acizi sulfonici.

După numărul și natura grupărilor funcționale pe care le conțin, funcțiunile organice sînt:

— *funcțiuni organice simple*, care conțin o singură grupare funcțională în moleculă (de exemplu: $\text{C}_6\text{H}_5-\text{NO}_2$ nitrobenzen);

— *funcțiuni organice multiple*, care conțin două sau mai multe grupări funcționale identice în moleculă (de exemplu: $\text{ClCH}_2-\text{CH}_2\text{Cl}$ 1,2-diclorețan);

— *funcțiuni organice mixte*, care conțin două sau mai multe grupări funcționale diferite în moleculă (de exemplu: $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2\text{COOH}$ acid aminoacetic).

O altă clasificare a funcțiunilor organice are în vedere *valența grupărilor funcționale*, adică numărul de atomi de hidrogen pe care unul sau mai mulți heteroatomi i-a înlocuit la același atom de carbon saturat (sp^3) al unei hidrocarburi:

— *funcțiuni monovalente*: $R-\text{X}$, $R-\text{OH}$, $R-\text{NO}_2$, $R-\text{NH}_2$, $R-\text{SH}$, $R-\text{SO}_3\text{H}$;

— *funcțiuni divalente*: $R-\text{CHO}$, $R-\text{CH}(\text{OR}')_2$, $R-\text{CH}=\text{N}-\text{OH}$, RCOR ;

— *funcțiuni trivalente*: RCOOH , RCONH_2 , RCOCl , $(\text{RCO})_2\text{O}$, RCOOR' , RCN ;

— *funcțiuni tetravalente*: derivații funcționali ai acidului carbonic (COCl_2 , ClCOOR , R_2CO_3 , $R-\text{NHCOOR}$ etc.).

1.4. EFECTE ELECTRONICE

Determinarea structurii unui compus organic necesită în afară de localizarea atomilor și cunoașterea în amănunt a naturii electronice a unei structuri moleculare, deci a interacțiunilor dintre electronii de legătură.

Efectele electronice sînt interacții electronice, care constau în deplasări de electroni între atomii moleculei. După natura electronilor implicați în deplasări, distingem două tipuri de efecte: *inductiv* și *electromer*.

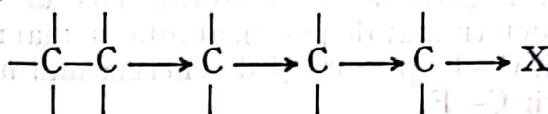
Prezența permanentă sau temporară a acestor efecte determină comportarea compușilor (în care intervin) în reacțiile la care aceștia participă.

1.4.1. EFECTUL INDUCTIV

Efectul inductiv reprezintă deplasarea electronilor σ și este determinat de diferența de electronegativitate dintre atomii unei molecule.

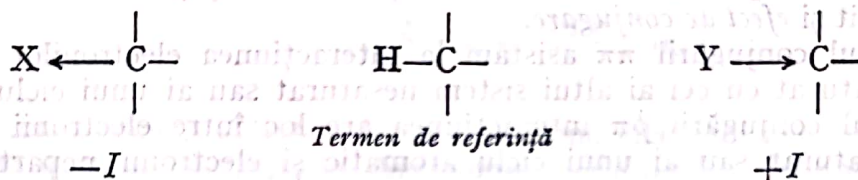
Efectul inductiv se notează cu I și are următoarele caracteristici:

1) Acest efect se *reprezintă grafic* prin săgeți drepte așezate de-a lungul legăturilor și îndreptate în sensul deplasării electronilor:



2) *Intensitatea efectului inductiv* scade pe măsură ce ne îndepărtăm de gruparea care îl produce, astfel încât după al patrulea atom de carbon (în catena saturată) este practic nul.

3) *Sensul efectului inductiv* se apreciază în raport cu polarizarea produsă de atomul de hidrogen legat covalent și anume, *efectul inductiv este atrăgător de electroni sau negativ (efect $-I$)* în cazul atomilor (sau grupelor de atomi) mai atrăgători de electroni decât atomul de hidrogen și *respingător de electroni sau pozitiv (efect $+I$)* în cazul atomilor (sau grupelor de atomi) mai puțin atrăgători de electroni decât atomul de hidrogen:



4) *Mărimea relativă a efectului inductiv* al diferitelor elemente poate fi evaluată după locul pe care acestea îl ocupă în sistemul periodic și prin considerații electrostatice simple, după cum urmează:

— *Efectul $-I$* crește cu creșterea electronegativității elementelor, deci ținând seama de locul pe care acestea îl ocupă în sistemul periodic, el crește de la stînga la dreapta în perioada (de exemplu: $-CH_3 < -NH_2 < -OH < -F$) și de jos în sus în grupă (de exemplu: $-F > -Cl > -Br > -I$).

— Grupările cu sarcină pozitivă au un efect $-I$ mai intens decât grupele analoge fără sarcină (de exemplu: $-NN_3^+ > -NH_2$).

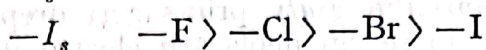
— Grupările cu sarcină negativă au efect $+I$, deși grupările analoge fără sarcină au efect invers (de exemplu: $-O^-$ are efect $+I$, iar $-OH$ are efect $-I$).

5) *Efectul inductiv poate fi static sau dinamic*. Efectul inductiv static (I_s) există în unele molecule în mod permanent, în starea fundamentală a acestora, datorat diferenței de electronegativitate dintre atomi diferiți, legați covalent. El determină în aceste molecule o deplasare mai mică sau mai mare a perechilor de electroni σ , ducînd la apariția sarcinilor parțiale, și, deci, are ca rezultat polarizarea moleculei (de exemplu: $H_3\overset{\delta+}{C} \longrightarrow \overset{\delta-}{Cl}$).

Spre deosebire de acesta, efectul inductiv dinamic (I_d) este temporar, se manifestă doar în starea activată a moleculei (sub acțiunea agenților fizici, a reactanților sau a mediului de reacție), cînd perechile de electroni σ se vor deplasa în continuare, determinînd apariția sarcinilor totale și, deci, scindarea legăturii (de exemplu: $H_3\overset{+}{C} + Cl^-$).

Cu cît este mai puternic efectul I_s al unui atom, cu atît mai slab se manifestă efectul I_d al acestuia. Pentru exemplificare să urmărim cele două efecte în seria halogenilor.

În timp ce efectul I_s este maxim la fluor și minim la iod,



(determinat de electronegativitatea acestora), efectul $-I_a$ este maxim la iod și minim la fluor (determinat de polarizabilitatea mai mare a legăturii C—I față de cea a legăturii C—F, precum și de energia mai mică a legăturii C—I față de cea a legăturii C—F)



1.4.2. EFECTUL ELECTROMER

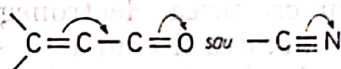
Efectul electromer reprezintă deplasarea electronilor π , fiind caracteristic compușilor care conțin legături multiple (duble sau triple) și este determinat de atracția electronilor π de către unul dintre atomii implicați în legătura multiplă (electronoacceptor).

Acest efect apare și în cazul existenței unei conjugări ($\pi\pi$ sau $p\pi$), când este denumit și *efect de conjugare*.

În cazul conjugării $\pi\pi$ asistăm la interacțiunea electronilor π ai unui sistem nesaturat cu cei ai altui sistem nesaturat sau ai unui ciclu aromatic, iar în cazul conjugării $p\pi$ interacțiunea are loc între electronii π ai unui sistem nesaturat sau ai unui ciclu aromatic și electronii neparticipanți ai unui heteroatom adiacent.

Efectul electromer se notează cu E și are următoarele caracteristici:

1) Acest efect se reprezintă grafic prin săgeți curbe care indică sensul deplasării electronilor

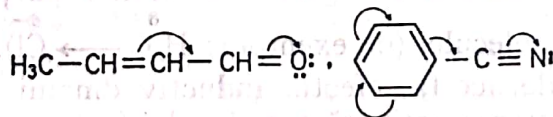


2) Intensitatea efectului electromer nu scade cu îndepărtarea de gruparea care-l produce.

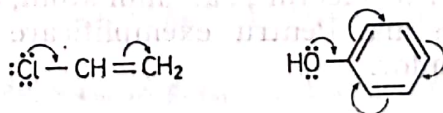
3) Efectul electromer poate fi respingător de electroni sau pozitiv (efect $+E$) și atrăgător de electroni sau negativ (efect $-E$), și anume:

— Grupările funcționale care conțin legături multiple au efect $-E$ (de exemplu: $-\text{N}=\text{O}$, $-\text{C}\equiv\text{N}$, $>\text{C}=\text{O}$ etc.).

— Aceleași grupări de mai sus grefate la extremitatea unui sistem nesaturat sau pe un nucleu aromatic determină apariția unui efect $-E$ datorită conjugării electronilor π ai grupării funcționale cu electronii π ai sistemului nesaturat sau ai ciclului aromatic (conjugare $\pi\pi$). De exemplu:

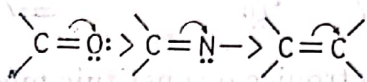


— Grupările funcționale monovalente care conțin heteroatomi (O, S, N, X) situate la extremitatea unui sistem nesaturat sau pe un nucleu aromatic determină apariția unui efect $+E$ datorită conjugării electronilor lor p cu electronii π ai sistemului nesaturat sau ai ciclului aromatic (conjugare $p\pi$):

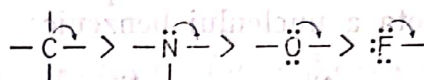


4) *Mărimea efectului electromer* poate fi dedusă ca și în cazul efectului inductiv, și anume:

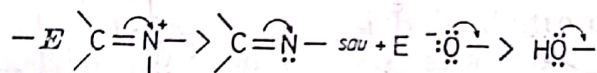
— *Efectul $-E$* crește cu creșterea electronegativității electronoacceptorului, de exemplu:



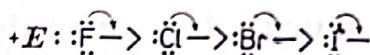
— *Efectul $+E$* scade cu creșterea electronegativității electronodonorului, de exemplu:



— *Efectele electromere ($-E$ și $+E$)* ale atomilor neutri sînt mai slabe decît cele ale analogilor lor în stare polarizată (de exemplu:



— Capacitatea unui electronodonor de a dona electroni pentru formarea unei legături π scade cu creșterea dimensiunii acestuia (de exemplu:



5) *Efectul electromer poate fi static sau dinamic*. Efectul electromer static (E_s), denumit și *efect mezomer (M)* există în starea fundamentală a moleculei și are ca rezultat polarizarea acestuia, putînd fi redat astfel:



Repartiția reală a electronilor în moleculă este intermediară celei redată cu ajutorul celor două formule limită (mezomere) sau $\text{>}\overset{+}{\text{C}}=\ddot{\text{O}}^{\delta-}:(E_s)$

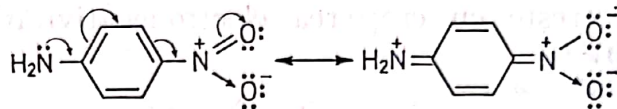
Efectul electromer dinamic (E_d) este temporar, existînd doar în cursul reacției chimice (sub acțiunea reactantului). El constă în accentuarea polarizării (produsă de E_s), sub acțiunea reactivului polarizat sau ionic, pînă la transferul total al perechii de electroni: $\text{>}\overset{+}{\text{C}}-\ddot{\text{O}}^- (-E_d)$.

Și modul de manifestare a celor două efecte electronice (I și E) este diferit. În timp ce efectul inductiv se poate manifesta și independent (în moleculele saturate în care există posibilitatea polarizării unei legături covalente), efectul electromer nu se poate manifesta independent, fiind întotdeauna însoțit de efectul inductiv:

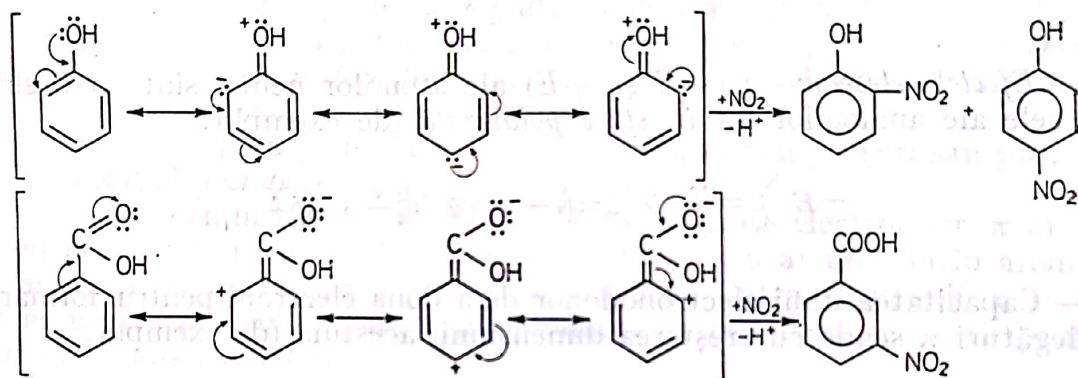


De aceea repartiția electronică într-o moleculă este rezultatul cumulării tuturor efectelor electronice existente. Uneori efectele diferitelor grupări existente în moleculă se suprapun, accentuîndu-se, altele se concurează, diminuîndu-se reciproc.

Astfel exemplul redat în continuare ilustrează prima posibilitate:



Consecința efectelor electronice o constituie modificarea densității electronice a moleculei cu apariția sarcinilor electrice, sarcini care determină comportări univoce ale acesteia în diferite reacții. Așa, de exemplu, nitrarea selectivă a fenolului sau a acidului benzoic nu va putea avea loc decât în pozițiile orto și para, respectiv meta a nucleului benzenic:

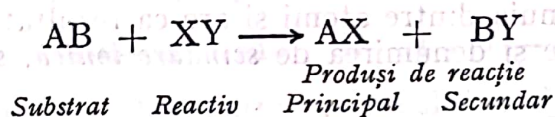


2

REACTIVITATEA COMPUȘILOR ORGANICI

Reactivitatea compușilor organici reprezintă capacitatea acestora de a participa la o transformare chimică, proces în care are loc scindarea unor legături chimice și formarea altor legături și prin aceasta transformarea substanțelor inițiale în produși finali (produși de reacție).

În mod general, reacția chimică a unui substrat (AB) cu un reactiv (XY) conduce la produși de reacție (AX și BY), dintre care unul este produsul principal, iar celălalt produsul secundar al acestei transformări.



Secvența (ordinea) și desfășurarea în timp a proceselor de scindare și formare a legăturilor chimice pot avea loc în *etape succesive* (consecutive) sau se pot produce *simultan* (concertat sau sincron). De asemenea, o transformare chimică poate fi constituită din una sau mai multe etape în care intermediarii pot fi uneori izolați, alteleori nu.

Ecuatiile chimice obișnuite prin care sînt reprezentate reacțiile oferă doar o imagine globală a procesului de transformare, indicînd doar substanțele inițiale și finale și raportul de combinare.

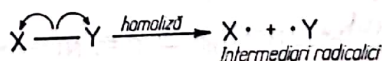
Descrierea detaliată a unei reacții globale, constînd în redarea secvenței etapelor, a modului de scindare și formare a legăturilor, precum și a desfășurării în timp, reprezintă *mecanismul reacției*.

2.1. SCINDAREA ȘI FORMAREA LEGĂTURILOR CHIMICE

Majoritatea reacțiilor compușilor organici decurg prin scindarea (desfacerea) unor legături covalente — determinată de atacul reactivilor sau de promovarea moleculelor în stare excitată — scindare care are ca rezultat formarea unor fragmente ale moleculelor inițiale cu reactivitate mărită. Prin recombinația acestor fragmente (intermediari radicalici sau ionici) și formarea în acest fel a unor noi legături covalente iau naștere produșii de reacție.

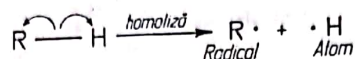
Legătura covalentă poate fi scindată, în două moduri și anume: *simetric* și *asimetric*.

La scindarea *simetrică* dubletul electronic de legătură se repartizează uniform între cei doi atomi, avînd ca rezultat formarea intermediarilor radicalici, de unde denumirea de *scindare radicalică*, *scindare homolitică* sau *homoliză*.

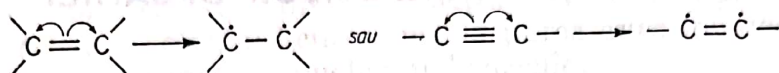


Intermediarii radicalici sînt specii neutre — atomi sau radicali liberi — fiind fragmente care conțin un orbital monoelectronic.

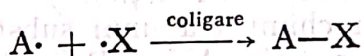
În cazul scindării unei legături simple, intermediarii sînt radicali și (sau)



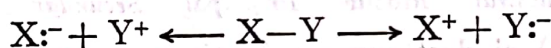
atomi, spre deosebire de scindarea unei legături multiple (duble sau triple), ai cărei intermediari sînt diradicalici:



Procesul de recombinaire a intermediarilor radicalici — deci de stabilizare a lor — este denumit *coligare* și constă în formarea noii legături covalente prin donarea de către fiecare din parteneri a cîte unui electron.

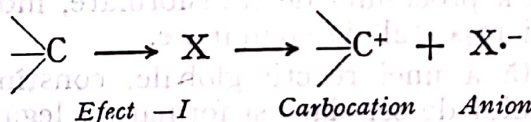


La scindarea asimetrică dubletul electronic de legătură se repartizează neuniform, revenind unuia dintre atomi și are ca rezultat formarea intermediarilor ionici, de unde și denumirea de *scindare ionică*, *scindare heterolitică* sau *heteroliză*:

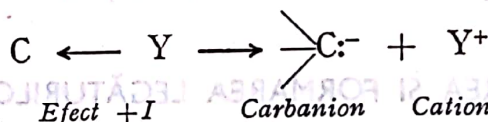


Intermediarii ionici sînt specii cu caracter ionic — unul anion (ion negativ) și celălalt cation (ion pozitiv) — deosebiți de ionii clasici prin însăși geneza lor și de aceea numiți *criptoioni* (cryptos = ascuns).

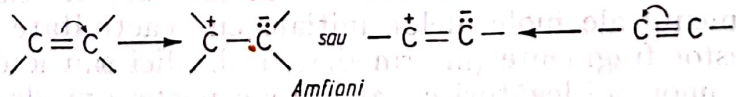
Repartizarea dubletului electronic unuia sau altuia dintre atomi este determinată de natura efectelor electronice existente în moleculă. Astfel:



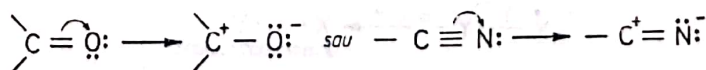
sau



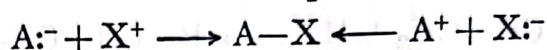
În cazul scindării unei legături multiple (duble sau triple) intermediarul ionic este un amfion:



Sensul heterolizei legăturilor multiple omogene este determinat de sensul și intensitatea efectelor electronice ale substituenților. În cazul celor heterogene sensul heterolizei este determinat de electronegativitatea celor doi atomi dublu (triplu) legați, sarcina negativă a amfionului revenind, întotdeauna, atomului mai electronegativ:



Procesul de recombinaare a intermediarilor — deci de stabilizare a lor — este numit *coordinare* și constă în formarea noii legături covalente prin donarea electronilor doar de către unul din parteneri:

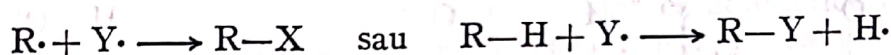


2.2. REACTIVI

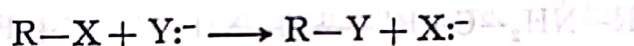
Reactivii sînt substanțe care participă la o reacție chimică provocînd transformarea substanțelor inițiale în produși de reacție, putînd fi atomi, ioni sau molecule care prezintă afinitate față de centre de reacție din molecula substratului. După natura acestei afinități, *reactivii* pot fi *radicalici* (atomi sau radicali liberi) sau *ionici* (electrofili sau nucleofili).

Natura radicalică sau ionică a unui reactiv este determinată de modul de scindare al acestuia — determinat, la rîndul său, de natura sa și de condițiile în care are loc reacția.

Astfel în cazul homolizei reactivului și, deci, de formare a unor fragmente radicalice, acestea vor putea ataca fragmente radicalice ale substratului sau determina scindarea homolitică a substratului:



Dimpotrivă, în cazul heterolizei reactivului și, deci, al formării fragmentelor ionice, anionii reactivului ($X:^-$) vor ataca în molecula substratului centre cu deficit de electroni, de unde și denumirea de *reactivi nucleofili* („iubitori de nucleu”):



Spre deosebire de aceștia, cationii reactivului (deficitari în electroni) vor ataca moleculele substratului în centre cu surplus de electroni, de unde și denumirea de *reactivi electrofili* („iubitori de electroni”).

Reactivii electrofili pot fi:

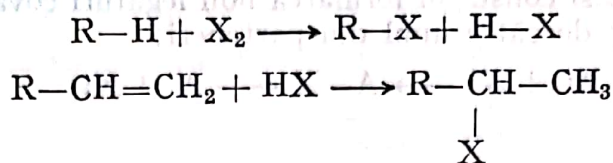
- *ioni pozitivi* (cationi): H^+ , R^+ , X^+ , $\overset{+}{N}O$, $\overset{+}{N}O_2$, $\overset{+}{R}C=O$ etc.;
 - *molecule neutre care conțin atomi cu octet incomplet* (acizi Lewis): $AlCl_3$, BF_3 , SO_3 etc.;
 - *molecule ușor polarizabile*: HX , HOX , $R-CN$, $RCHO$ etc.
- Reactivii nucleofili pot fi:
- *ioni negativi* (anioni): HO^- , RO^- , NC^- , HS^- etc.;
 - *molecule neutre care conțin atomi cu dublete electronice neparticipante*: H_2O , R_3N , NH_3 , ROH , ROR , RSR etc.;
 - *molecule care posedă electroni*: $>C=C<$, C_6H_6 etc.

2.3. TIPURI DE REACȚII

Multitudinea posibilităților de a reacționa a compușilor organici face dificilă găsirea unui criteriu unic de clasificare a tuturor reacțiilor acestora. Din acest motiv clasificarea reacțiilor compușilor organici se face simultan după mai multe criterii și anume: criteriul tehnologic, criteriul cinetic, criteriul naturii produsului rezultat și criteriul mecanismului de reacție.

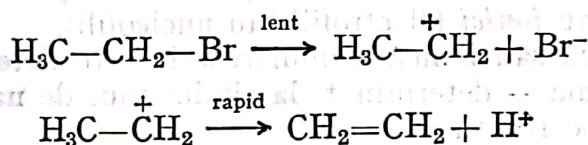
Conform criteriului tehnologic, reacțiile organice sînt clasificate după natura procesului chimic în: halogenare, nitrare, alchilare, sulfonare, acilare, reducere, oxidare etc.

Așa de exemplu reacțiile prin care se introduce halogen în molecula unui compus organic sînt numite reacții de halogenare:

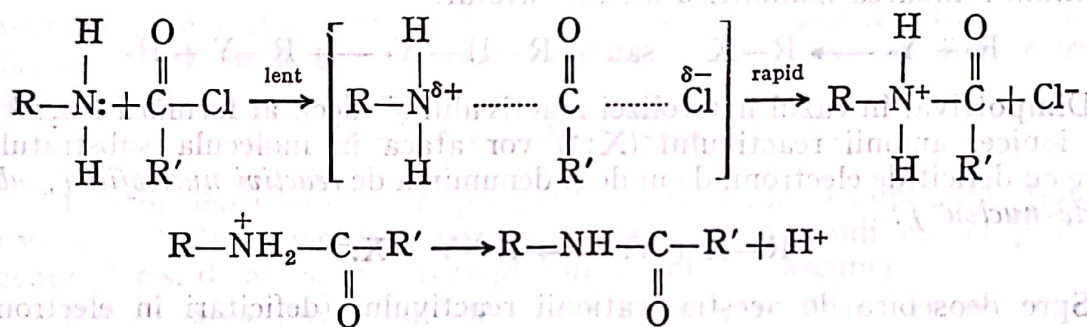


Conform unuia din criteriile cinetice, reacțiile organice sînt clasificate după numărul moleculelor participante în etapa de reacție determinantă de viteză în: *monomoleculare*, *dimoleculare* și *trimoleculare*.

Așa de exemplu, dehidrobromurarea bromurii de etil cu formarea etenei și a acidului bromhidric este o reacție monomoleculară:



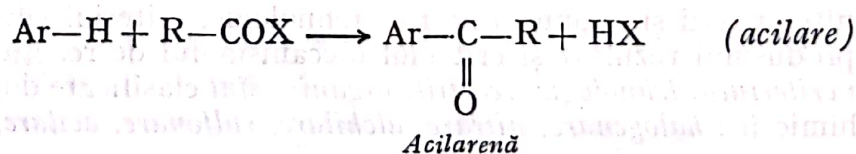
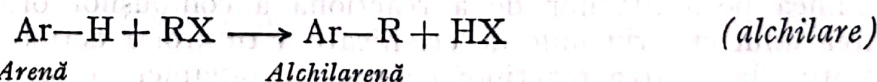
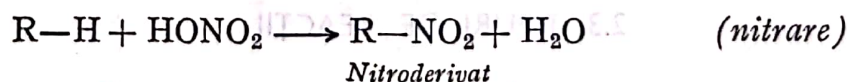
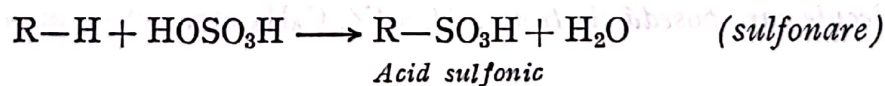
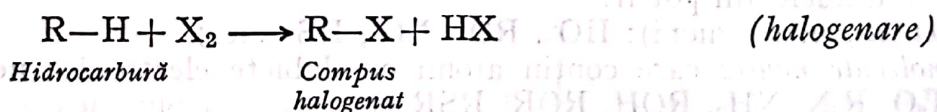
iar acilarea aminelor cu cloruri acide cu formarea *N*-acilaminelor este o reacție dimoleculară:



Conform criteriului care are la bază natura produsului rezultat, reacțiile compușilor organici sînt de *substituție*, *adiție*, *eliminare* și *transpoziție*.

Reacțiile de substituție (avînd simbolul S) sînt reacțiile în care un atom (sau grup de atomi) este înlocuit cu alt atom (sau grup de atomi). În aceste reacții nu se produc modificări ale stării de hibridizare a atomului de carbon de la centru de reacție.

Așa sînt, de exemplu, reacțiile de halogenare, nitrare, alchilare, acilare etc.



Ținând seama de *mecanismul lor*, reacțiile compuşilor organici sînt *radicale și ionice*, ultimele putînd fi *electrofile* sau *nucleofile*. Decurgerea unei reacții (substituție, adiție, eliminare sau transpoziție) după un mecanism sau altul este determinată de natura reactivului și de condițiile de lucru și, deci, de natura atacului efectuat de reactiv asupra substratului. În ceea ce privește condițiile de lucru, reacțiile radicalice au loc, în general, în fază gazoasă, la temperatură înaltă și în cataliză heterogenă, iar cele ionice decurg, preponderent, în soluție și în cataliză omogenă.

Studiul mecanismelor de reacție a compuşilor organici este un studiu complex, care are în vedere diverse aspecte (electronice, sterice, cinetice, termodinamice) ale proceselor chimice. Acest fapt explică imposibilitatea găsirii unui criteriu unic de clasificare a reacțiilor organice și confirmă multitudinea posibilităților lor de a reacționa. Așa de exemplu, hidroliza alcalină a derivaților halogenați este o reacție de substituție nucleofilă (SN), care constă în înlocuirea halogenului (care pleacă cu dubletul electronic de legătură) sub acțiunea agentului nucleofil (HO^-) cu ai cărui electroni se va realiza noua legătură covalentă:

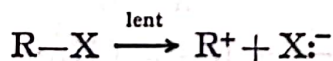


În funcție de natura lui R și X din substrat și, de asemenea, de natura reactivului și a mediului de reacție, această substituție nucleofilă poate decurge după două mecanisme diferite în funcție de numărul componentelor participante la etapa determinantă de viteză și anume:

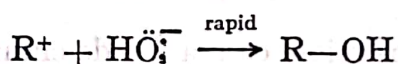
1) *mecanism monomolecular* (SN_1);

2) *dimolecular* (SN_2).

În cazul mecanismului SN_1 are loc heteroliza legăturii carbon-halogen cu formarea unui carbocation, declanșată de efectul $-I$ al halogenului (X) și susținută de solvent. Această etapă este lentă, determinantă de viteză:

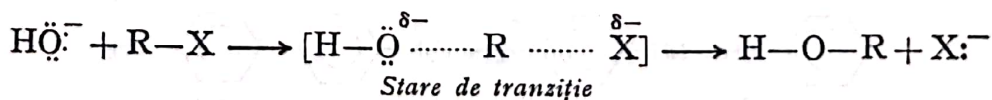


Carbocationul (R^+), astfel format, se stabilizează într-o reacție rapidă, formînd cu reactivul (HO^-) produsul de reacție (alcoolul):



Participarea în etapa lentă, doar a uneia din componente, substratul (RX) determină caracterul monomolecular al reacției.

În cazul mecanismului SN_2 , scindarea legăturii carbon-halogen și formarea legăturii carbon-oxigen are loc simultan și în mod continuu. Reactivul (HO^-) se apropie de molecula substratului (RX) din partea opusă halogenului (X), intrînd în interacție cu molecula acestuia. În același timp se mărește distanța dintre R și X luînd naștere o stare de tranziție, în care noua legătură nu este total formată, iar vechea legătură nu este total scindată. Forța motoare a acestei reacții este afinitatea reactivului (HO^-) pentru carbonul electrofil din R . Din starea de tranziție — care reprezintă o situație intermediară, în curs de transformare — se formează treptat produsul de reacție, energia de formare a noii legături servind la scindarea celei vechi:



Participarea la formarea stării de tranziție a ambelor componente ale reacției (RX și HO^-) determină caracterul dimolecular al reacției.

Mecanismele menționate în tabelul 2 sînt redată în cadrul acestui volum, cu ocazia prezentării diferitelor reacții ale compușilor organici.

Mecanismul reacțiilor compușilor organici

Tabelul 2

Reacție	Reactiv efectiv (agent activ)	Mecanismul
Substituție (S)	Electrofil (E)	Substituție electrofilă (SE)
Substituție (S)	Nucleofil (N)	Substituție nucleofilă (SN)
Substituție (S)	Radicalic (R)	Substituție radicalică (SR)
Adiție (A)	Electrofil (E)	Adiție electrofilă (AE)
Adiție (A)	Nucleofil (N)	Adiție nucleofilă (AN)
Adiție (A)	Radicalic (R)	Adiție radicalică (AR)
Eliminare (E)	Electrofil (E)	Eliminare electrofilă (EE)
Eliminare (E)	Nucleofil (N)	Eliminare nucleofilă (EN)
Eliminare (E)	Radicalic (R)	Eliminare radicalică (ER)
Transpoziție (T)	Electrofil (E)	Transpoziție electrofilă (TE)
Transpoziție (T)	Nucleofil (N)	Transpoziție nucleofilă (TN)
Transpoziție (T)	Radicalic (R)	Transpoziție radicalică (TR)

IZOMERIA

Este cunoscut faptul că unele substanțe organice au aceeași compoziție chimică, dar fac parte din clase diferite. Pentru a ști precis despre ce substanță organică este vorba, cunoașterea formulei moleculare, nu este suficientă decât în cazurile simple, când molecula este alcătuită dintr-un număr mic de atomi. Astfel se știe că CH_4 este metanul, CH_4O este alcoolul metilic ($\text{CH}_3\text{—OH}$) etc., pentru că atomii acestor molecule nu pot avea decât un singur aranjament. În cazul moleculelor mai complexe, atomii pot fi aranjați în mai multe feluri și de aceea la aceeași formulă moleculară pot corespunde, mai multe structuri diferite, deci mai multe substanțe diferite. Așa de exemplu formulei moleculare $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, îi corespund două substanțe cu structuri diferite, pentru $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ există cinci substanțe diferite (vezi și izomerie de funcțiune) etc.

Două sau mai multe substanțe cu aceeași compoziție chimică, dar care diferă prin structură și proprietăți fizico-chimice se numesc substanțe izomere, iar fenomenul izomerie (iso = aceleași, meros = părți).

Se cunosc mai multe tipuri de izomerie datorate ordinii și modului de legare a atomilor ce compun moleculele sau datorită aranjării atomilor în spațiu. De aceea izomeria se clasifică în două mari categorii:

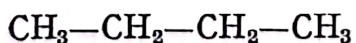
- izomeria de structură;
- izomeria spațială (stereoizomerie).

3.1. IZOMERIA DE STRUCTURĂ

Izomeria de structură este izomeria prezentată de două sau mai multe substanțe, cu aceeași compoziție chimică ce diferă prin succesiunea și modul de legare a atomilor în moleculă. Din izomeria de structură fac parte următoarele tipuri de izomerie: de catenă, de poziție, de funcțiune (funcțională) și tautomeria.

3.1.1. IZOMERIA DE CATENĂ

Această izomerie este determinată de forma catenei, care poate să fie liniară sau ramificată. Astfel butanul are doi izomeri, unul liniar și altul ramificat:



n-Butan



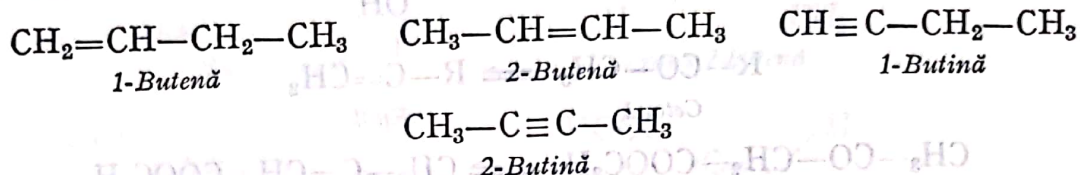
2-Metilbutan (*i*-butan)

Pentanul are trei izomeri, hexanul cinci izomeri etc. Izomeria de catenă o mai întâlnim și la cicloalcani, alchene, alchine și alcadiene.

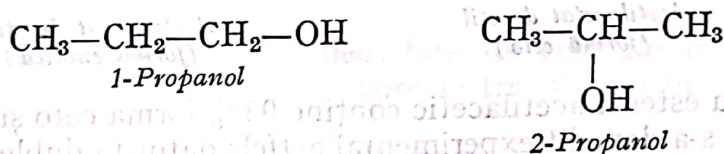
3.1.2. IZOMERIA DE POZIȚIE

Este determinată de poziția dublei (triplei) legături, pozițiile unor substituenți sau ale grupărilor funcționale existente într-o moleculă.

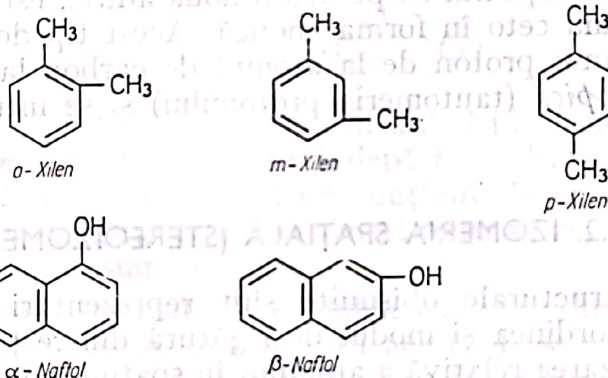
Exemple de izomerie de poziție determinată de poziția dublei sau triplei legături:



Exemple de izomerie de poziție determinată de poziția grupei funcționale:



Exemple de izomerie de poziție determinată de poziția unor substituenți:

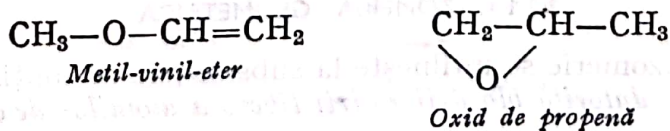
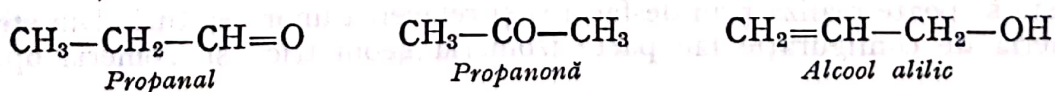


3.1.3. IZOMERIA DE FUNCȚIUNE

În acest tip de izomerie, izomerii cu aceeași formulă moleculară se deosebesc între ei prin natura grupării funcționale conținute. Astfel formulei moleculare $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ îi corespund două structuri diferite, una de alcool și alta de eter:

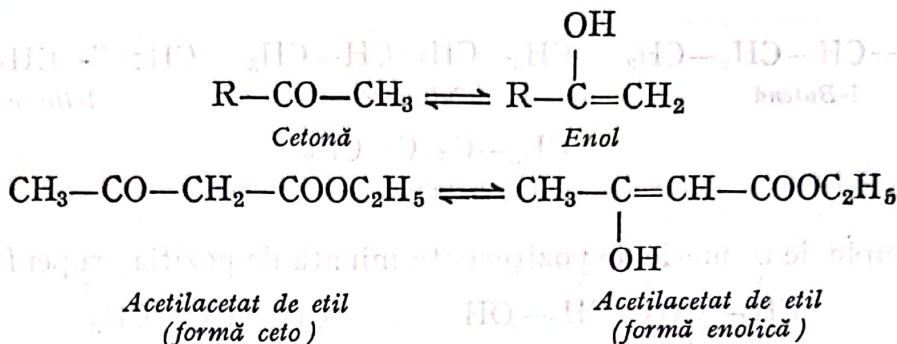


Formulei moleculare $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ îi corespund mai multe structuri și anume: o aldehydă, o cetonă, un alcool, un eter și un oxid:



3.1.4. TAUTOMERIA

Este un tip special de izomerie funcțională, condiționată de migrarea simultană a unui proton și a unei duble legături. În condiții obișnuite, tautomerii se găsesc în echilibru. Datorită transformării rapide dintr-o formă în alta, în general, tautomerii sînt greu de izolat în stare pură. Cel mai cunoscut caz de tautomerie este *tautomeria cetoenolică*:



La echilibru esterul acetic conține 93% forma ceto și 7% forma enolică. Acest fapt s-a dovedit experimental astfel: datorită dublei legături forma enolică adăunează rapid brom la temperatura camerei în proporție de 7%. Bromurarea poate continua pînă la 100%, dar cu o viteză mică. Micșorarea vitezei se datorește faptului că pentru o nouă adiție, esterul trebuie mai întîi să treacă din forma ceto în forma enolică. Acest tip de tautomerie produsă prin deplasarea unui proton de la atomul de carbon la oxigen, se numește *tautomerie prototropică* (tautomeria protonului) și se întîlnește la multe substanțe organice.

3.2. IZOMERIA SPAȚIALĂ (STEREOIZOMERIA)

Formulele structurale obișnuite sînt reprezentări bidimensionale. Ele arată în general ordinea și modul de legătură dintre atomii unei molecule, dar nu indică așezarea relativă a atomilor în spațiul molecular tridimensional, deci nu arată configurația moleculelor. Pe baza formulelor structurale obișnuite nu se poate prevedea existența unor forme de izomerie spațială. Stereochimia se ocupă cu studiul moleculelor din punct de vedere spațial, adică cu forma moleculei în spațiu, simetria ei, determinarea elementelor geometrice și a dimensiunilor. Stereoizomeria este de două feluri: de *configurație* și de *conformație*.

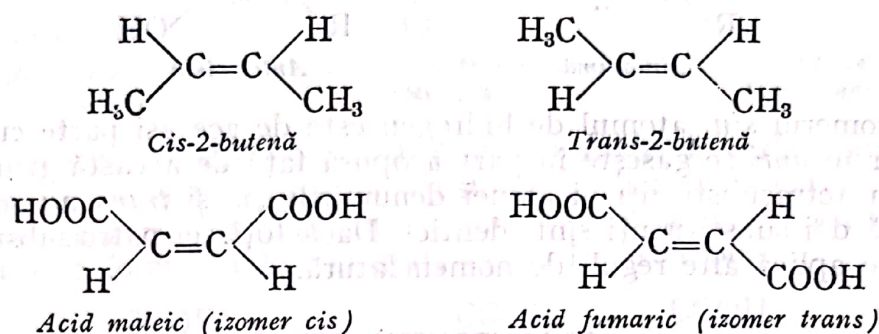
3.2.1. IZOMERIA DE CONFIGURAȚIE

Prin configurația unei molecule se înțelege aranjarea atomilor în spațiu fără a ține seama de formele care diferă prin rotația unor grupe de atomi în jurul uneia sau mai multor legături simple. Pentru schimbarea configurației unei molecule trebuie să se schimbe locul unor substituenți din moleculă și aceasta se poate realiza prin desfacerea și refacerea unor legături. Din stereoizomeria de configurație fac parte izomeria geometrică și izomeria optică.

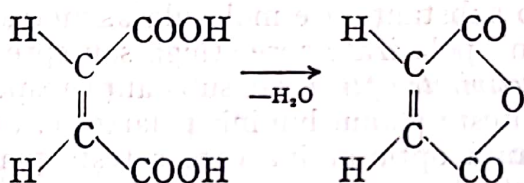
3.2.1.1. IZOMERIA GEOMETRICĂ

Acest tip de izomerie se întîlnește la substanțele ce conțin duble legături sau la cele ciclice, datorită *blocării rotirii libere a atomilor de carbon*. Dacă doi

atomi de carbon dublu legați au fiecare doi substituenți, atunci după poziția acestora pot să existe doi izomeri geometrici, unul *cis* și altul *trans*. Atît în cazul dublei legături cît și al unui ciclu apare un plan de referință. Izomerul *cis* are substituenții identici de aceeași parte a planului, iar izomerul *trans* conține cei doi substituenți de o parte și de alta a acestui plan, de exemplu:

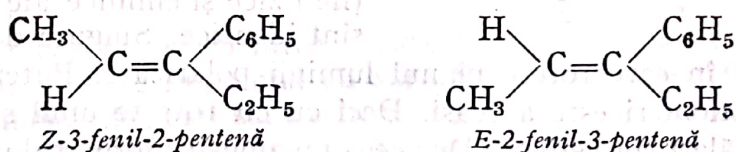


Proprietățile izomerilor *cis* sînt deosebite de cele ale izomerilor *trans*. Așa de exemplu, acidul maleic prin încălzire se transformă în anhidridă maleică:

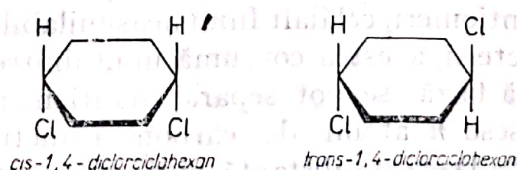


Acidul fumaric, nu se poate transforma în anhidridă fumarică, datorită faptului că cele două grupe carboxil sînt îndepărtate. În general, izomerii *trans* sînt mai stabili decît cei *cis* avînd un conținut de energie mai sărac. De aceea pentru trecerea izomerilor *cis* în izomeri *trans* se degajă energie, iar pentru trecerea inversă se consumă energie.

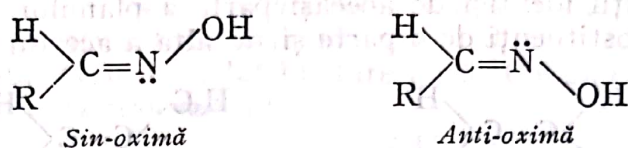
Cînd toți cei patru substituenți de la dubla legătură sînt diferiți nu se mai poate folosi denumirea de *cis* și *trans*. În acest caz se aleg doi substituenți de referință și dacă ei sînt de aceeași parte a planului se notează cu *Z* (zusammen = împreună), iar dacă sînt de o parte și de alta se notează cu *E* (entgegen = opus), de exemplu:



Substituenții se aleg în ordinea priorităților standard la fiecare atom de carbon din dubla legătură. În cazul de sus, au fost aleși hidrogenul la primul carbon al dublei legături și radicalul etil la al doilea carbon. Izomeria geometrică se întîlnește și în cazul compușilor care conțin în moleculă un ciclu saturat. De exemplu, se pot obține doi izomeri, geometrici ai 1,4-diclorociclohexanului:



Izomeria geometrică este întâlnită și în compușii cu dublă legătură C=N sau N=N. În acești compuși nu se mai folosește însă nomenclatura de *cis* și *trans*, ci *sin* și *anti*. De exemplu:

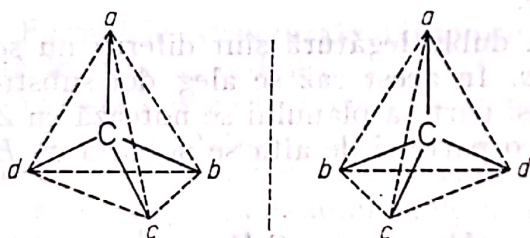


În izomerul *sin*, atomul de hidrogen este de aceeași parte cu grupa hidroxil, iar în *anti* se găsește în partea opusă față de această grupă. În cazul derivaților tetrasubstituiți ai etenei denumirile *cis* și *trans* nu se pot folosi decât dacă doi substituenți sînt identici. Dacă toți cei patru substituenți sînt diferiți, se aplică alte reguli de nomenclatură.

3.2.1.2. IZOMERIA OPTICĂ

Izomeria optică se datorește asimetriei moleculare. Este considerată asimetrică molecula al cărui model structural nu se poate suprapune peste imaginea sa în oglindă. Dacă o substanță are molecula asimetrică, ea are proprietatea de a roti planul luminii polarizate spre stînga sau spre dreapta. Această proprietate se numește *activitate optică*, iar substanța respectivă este *optic activă*. Dacă substanța nu rotește planul luminii polarizate, atunci se consideră a fi *optic inactivă*. Substanța optic activă care rotește planul luminii polarizate spre dreapta se numește *dextrogiră* și se notează cu (+), iar cea care îl rotește spre stînga este *levogiră* și se notează cu (-).

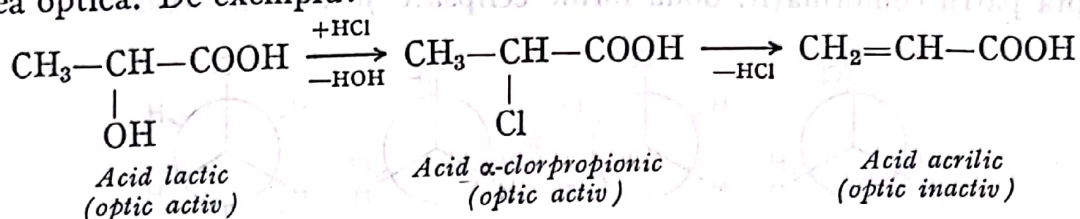
Asimetria moleculară se datorește, în general, existenței în moleculă a unuia sau mai multor atomi de carbon asimetrici. Atomul de carbon asimetric are toate cele patru valențe legate de substituenți diferiți:



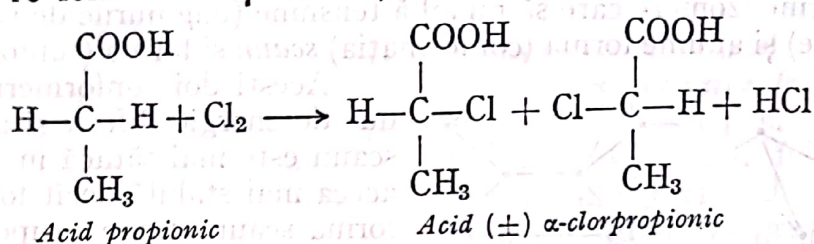
Dacă o substanță organică are un singur atom de carbon asimetric, ea se poate prezenta sub forma a doi izomeri optic activi, unul *levogir* și altul *dextrogir*. Acești izomeri se numesc *anti-pozii optici* sau *enantiomeri*. Proprietățile fizice și chimice ale enantiomerilor sînt identice. Singura deosebire constă

doar în sensul în care rotesc planul luminii polarizate. Puterea de rotire a celor doi enantiomeri este aceeași. Deci cu cît rotește unul spre dreapta cu atît rotește celălalt spre stînga. De aceea un amestec format din același număr de moli (amestec echimolecular) al celor doi enantiomeri este optic inactiv. Acest amestec se numește *racemic* și se notează ($\pm$). În natură se găsesc numeroși compuși optic activ (hidroxiacizi, aminoacizi, glucide etc.), dar mai rar racemici. De obicei, în plante sau în corpul animalelor se găsește ori enantiomerul levogir ori cel dextrogir. De exemplu glucoza naturală este dextrogiră, iar fructoza levogiră. Organismele vii, atît cele inferioare cît și cele superioare, asimilează numai unul dintre enantiomeri, celălalt fiind neasimilabil. Dacă pe un racemic se cultivă anumite bacterii, acestea consumă unul dintre enantiomeri și celălalt rămîne. Pe această bază, se pot separa enantiomerii din racemici. Dacă într-o moleculă se găsesc n atomi de carbon asimetrici, atunci numărul enantiomerilor este 2^n . Dacă o substanță optic activă suferă anumite trans-

formări chimice, ea își păstrează activitatea optică atâta timp cât se păstrează asimetria moleculară. Dacă dispăre asimetria, dispăre și activitatea optică. De exemplu:



Prin sinteză, pornind de la substanțe cu atomi de carbon simetrici, deci optic inactive, se poate ajunge la substanțe cu atomi de carbon asimetrici, dar în toate cazurile se obțin numai amestecuri racemice pentru că ambii enantiomeri se formează în cantități egale. De exemplu:



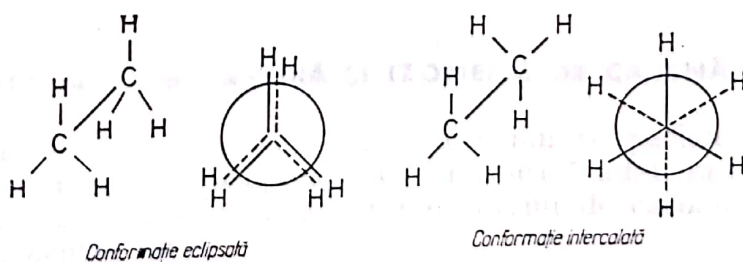
Unghiul de rotație a planului luminii polarizate depinde de natura fiecărei substanțe, pentru că o substanță are o anumită putere rotatorie. Unghiul de rotație mai depinde și de lungimea stratului de substanță străbătut de lumina polarizată, iar în cazul soluțiilor, depinde și de concentrație. Această proprietate este folosită pentru analize rapide cu ajutorul unui aparat numit *polarometru*. Acest aparat folosește o sursă de lumină monocromatică și se lucrează la temperatură constantă, întrucât acești factori pot influența puterea rotatorie. Cum unghiul de rotație depinde de mulți factori, s-a ales o mărime numită *rotație specifică* independentă de aceștia.

Rotația specifică reprezintă unghiul sub care deviază planul luminii polarizate la trecerea printr-un gram de substanță, care se găsește într-un centimetru cub de lichid și care are o lungime a păturii străbătute egală cu un decimetru.

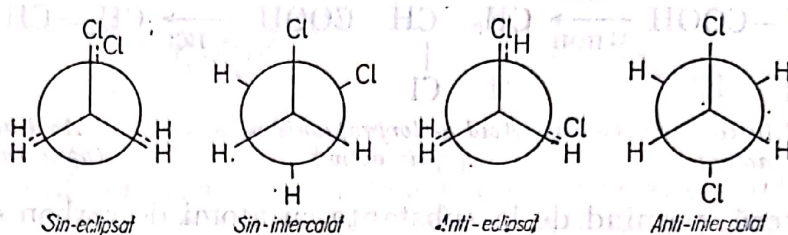
3.2.2. IZOMERIA DE CONFORMAȚIE

Atomii de carbon legați între ei prin legături simple se pot roti liber în jurul legăturii comune împreună cu substituenții. În această rotație, molecula adoptă unele stări mai sărace în energie, deci mai stabile. În funcție de restricțiile de rotire ale atomilor în jurul unei legături simple, molecula poate adopta permanent sau temporar diferite conformații, unele mai stabile, altele mai puțin stabile. În general, conformerii nu sînt izolabili.

Etanul poate avea doi conformeri, unul în care atomii de hidrogen ai celor doi carboni sînt eclipsați și altul în care sînt intercalați:

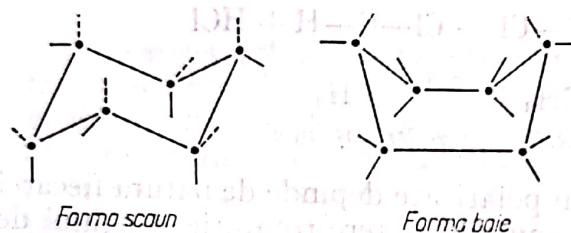


Forma cea mai stabilă este cea intercalată pentru că interacțiunile dintre atomii de hidrogen sînt minime. Moleculele cu formula generală $\text{XH}_2\text{C}-\text{CH}_2\text{X}$ pot adopta patru conformații: două forme eclipsate și două intercalate:



Forma cea mai stabilă este anti-intercalat.

În cazul ciclurilor saturate de șase atomi, cum ar fi ciclohexanul sînt posibile două forme izomere care să nu aibă tensiune (unghiurile de valență să nu fie deformate) și anume forma (conformația) *scaun* și forma (conformația) *baie*:



Acești doi conformeri au un conținut de energie diferit și anume forma *scaun* este mai săracă în energie și de aceea mai stabilă decît forma *baie*. În forma *scaun*, toate grupele metilenice sînt intercalate, pe cînd în forma *baie*, patru grupe sînt eclipsate. În forma *scaun* deosebim două feluri de legături

C—H; șase legături sînt orientate aproximativ paralel cu planul format de atomii de carbon ai ciclului și se numesc *legături ecuatoriale*, iar celelalte șase legături C—H sînt perpendiculare pe plan și se numesc *axiale*. Datorită acestei situații, la derivații polisubstituiți ai ciclohexanului pot exista mai mulți conformeri. Dacă la ciclohexan conformerii nu se pot izola pentru că o formă trece foarte ușor în cealaltă, la unii derivați substituiți ai ciclohexanului, datorită unor împiedicări sterice, anumite forme sînt stabile și se pot separa. De exemplu, prin cristalizări fracționate sau prin cromatografie se pot izola șapte izomeri cunoscuți ai hexaclorciclohexanului, dintre care zomerul γ este un insecticid puternic.

HIDROCARBURI

Hidrocarburile sînt cele mai simple substanțe organice formate numai din carbon și hidrogen. După modul de legare a atomilor de carbon și după felul catenei, hidrocarburile se clasifică în următoarele tipuri: *hidrocarburi aciclice saturate* (alcani sau parafine), *hidrocarburi ciclice saturate* (cicloalcani), *hidrocarburi aciclice nesaturate* (alchene, alcadiene, alchine) și *hidrocarburi aromatice* (arene). Aproape toate combinațiile organice pot fi socotite că derivă de la hidrocarburi, prin reacții reale sau imaginare, de înlocuire a unuia sau a mai multor atomi de hidrogen cu alți atomi sau grupe de atomi.

4.1. HIDROCARBURI ACICLICE SATURATE (ALCANI, PARAFINE)

Alcanii sînt *hidrocarburi aciclice saturate*, în care atomii de carbon sînt legați între ei numai prin legături simple și au formula generală: C_nH_{2n+2} . De exemplu:

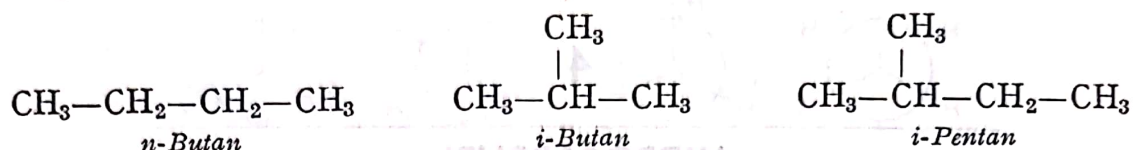
$n = 1$ CH_4 Metan	$n = 6$ C_6H_{14} $CH_3-(CH_2)_4-CH_3$ Hexan
$n = 2$ C_2H_6 CH_3-CH_3 Etan	$n = 7$ C_7H_{16} $CH_3-(CH_2)_5-CH_3$ Heptan
$n = 3$ C_3H_8 $CH_3-CH_2-CH_3$ Propan	$n = 8$ C_8H_{18} $CH_3-(CH_2)_6-CH_3$ Octan
$n = 4$ C_4H_{10} $CH_3-(CH_2)_2-CH_3$ Butan	$n = 9$ C_9H_{20} $CH_3-(CH_2)_7-CH_3$ Nonan
$n = 5$ C_5H_{12} $CH_3-(CH_2)_3-CH_3$ Pentan	$n = 10$ $C_{10}H_{22}$ $CH_3-(CH_2)_8-CH_3$ Decan

Fiecare termen al acestei serii se deosebește de termenul vecin printr-o grupă CH_2 (serie omoloagă).

4.1.1. NOMENCLATURĂ ȘI IZOMERIE DE CATENĂ

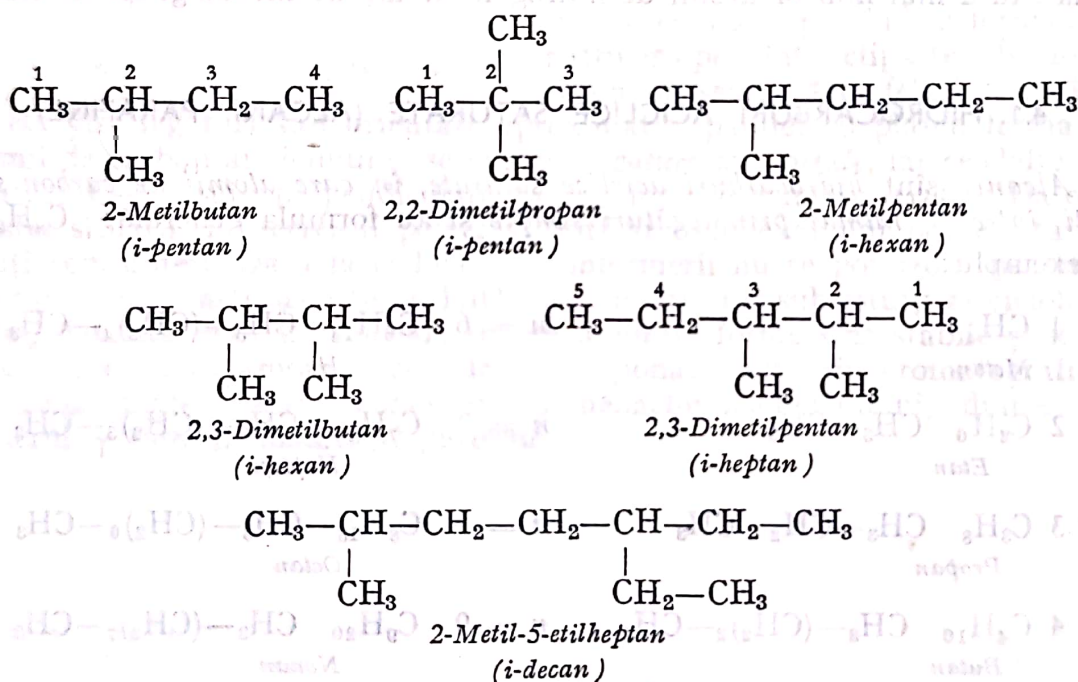
Primii patru termeni ai acestei serii, au denumiri speciale: *metan*, *etan*, *propan*, *butan*. Numele celorlalți alcani se formează adăugînd sufixul *an* la numele grecesc corespunzător numărului de atomi de carbon din moleculă (*pentan*, *hexan*, *heptan* etc.).

Din punct de vedere structural, catena unei hidrocarburi poate să fie *dreaptă* (liniară) sau *ramificată*. Alcanii cu catenă dreaptă se numesc *normali* (*n*-alcani), iar cei cu catenă ramificată se numesc *izoalcani* (*i*-alcani). De exemplu:



Cu creșterea numărului atomilor de carbon într-o moleculă, crește foarte mult numărul izomerilor de catenă. Astfel hexanul are cinci izomeri, heptanul are nouă, iar decanul poate avea 75 de izomeri de catenă.

O problemă importantă ce apare la izoalcanii cu mai mulți atomi de carbon în moleculă, este denumirea acestora. Conform indicațiilor IUPAC*, numele izoalcanilor se formează astfel: se stabilește drept bază catena neramificată cea mai lungă, numerotându-se atomii de carbon astfel încât substituenții să primească cele mai mici numere posibile. Numerotarea începe cu partea dreaptă (sau stângă) de la atomul de C de care se leagă cel mai apropiat radical. De exemplu, următorii izomeri de catenă au denumirile:



Citirea radicalilor se face fie în ordine alfabetică (*etil*, *metil* etc.), fie în ordinea crescândă a complexității lor (*metil*, *etil*, *propil* etc.)

4.1.2. RADICALI ORGANICI

Prin radical se înțelege un atom sau o moleculă ce conține la unul din atomii ei, un orbital incomplet ocupat (posedă un număr impar de electroni în moleculă). Din punct de vedere electric, radicalii sînt neutri. Mai importanți și mai des întîlniți sînt radicalii cu orbitalul neocupat la atomul de carbon. Teoretic radicalii se formează prin îndepărtarea atomilor de hidrogen din

* International Union of Pure and Applied Chemistry

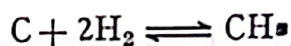
molecula unei hidrocarburi. Radicalii monovalenți proveniți din alcani se numesc *radicali alchilici* (alchili; R-). Numele lor se formează înlocuind sufixul *an* din alcanul corespunzător, cu sufixul *il*. Așa de exemplu: *metil* (CH_3-), *etil* (CH_3-CH_2- ; C_2H_5-), *propil* ($\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$; C_3H_7-), *butil* ($\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$; C_4H_9-), *pentil* sau *amil* ($\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_2-$; $\text{C}_5\text{H}_{11}-$) etc. Radicalii divalenți proveniți de la alcani au numele terminat în *en* când cei doi atomi de hidrogen sînt îndepărtați de la atomii de carbon marginali sau vecini și în *iliden* când cei doi hidrogeni lipsesc de la același carbon. De exemplu: $-\text{CH}_2-$ *metilen*; $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ *etilen*; $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ *propilen* (*trimetilen*); CH_3-CH *etiliden*; $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}$ *propiliden*. Radicalii trivalenți au numele terminat în *in*. De exemplu: CH *metin*.

4.1.3. RĂSPÎNDIRE ÎN NATURĂ. METODE DE PREPARARE

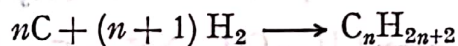
Alcanii se găsesc în cantități mari în natură, ei intrînd în compoziția petrolului și a gazelor naturale. Zăcămintele de gaz metan din România conțin metan aproape pur (peste 99%).

Datorită faptului că alcanii se găsesc în cantități mari în natură, obținerea lor pe cale sintetică prezintă o importanță redusă pentru că nu este rentabilă. Doar două metode au fost aplicate industrial, prezentînd în cazul actualei crize de petrol o importanță deosebită (vezi reacția 1 și 2).

1) *Sinteza directă din elemente*. Hidrogenul poate să reacționeze cu carbonul în prezența unui catalizator specific (nichel sau fier) conform reacției:



Dacă se lucrează la 300°C echilibrul este deplasat aproape complet spre dreapta. Bergius a obținut benzină sintetică prin hidrogenarea cărbunilor de pământ după cum urmează:

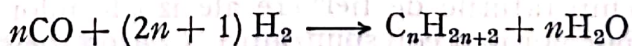


Reacția are loc la $450-470^\circ\text{C}$ și 300 at, folosind drept catalizator sulfuri de fier, molibden sau staniu.

2) *Hidrogenarea oxidului de carbon*. Oxidul de carbon se hidrogenează în prezența nichelului la 300°C și rezultă metan:



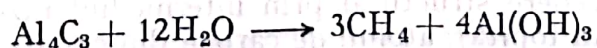
În 1862 F. Fischer și H. Tropsch au obținut benzină sintetică prin această reacție:



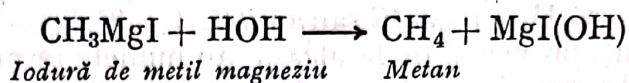
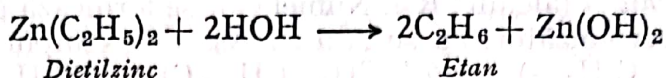
Reacția se produce la 300°C folosind un catalizator pe bază de cobalt.

Celelalte metode de obținere a alcanilor ce se găsesc în literatura de specialitate au mai mult interes științific decît practic. Iată cîteva exemple:

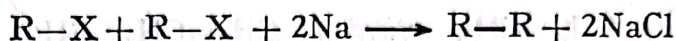
3) *Prin tratarea carburilor de aluminiu sau beriliu cu apă sau acizi diluați*:



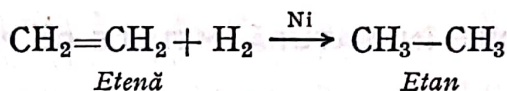
4) Prin reacția compuşilor organometalici cu apa :



5) Din reacția monohalogenurilor de alchil cu sodiu metalic la cald (metoda W ü r t z):



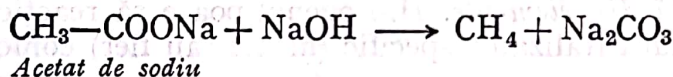
6) Hidrogenarea catalitică a hidrocarburilor aciclice nesaturate :



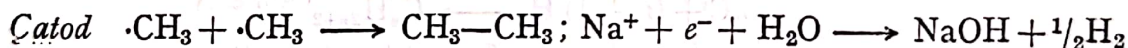
7) Decarboxilarea acizilor organici (eliminarea unei molecule de CO_2 din molecula unui acid organic) este o metodă generală pentru prepararea hidrocarburilor:



Prin calcinarea sărurilor acizilor organici cu hidroxizi alcalini:



8) Sinteza anodică (metoda Kolbe) constă în electroliza soluțiilor apoase ale sărurilor alcaline ale acizilor organici. Astfel din acetat de sodiu rezultă etan și CO_2 prin următoarele reacții:



4.1.4. PROPRIETĂȚI FIZICE

Primii patru termeni ai seriei ($\text{C}_1 \dots \text{C}_4$) în condiții obișnuite de temperatură și presiune sînt gaze incolore. Termenii mijlocii ($\text{C}_5 \dots \text{C}_{17}$) sînt lichide incolore, iar cei superiori sînt substanțe solide cu aspect (ceros) de ceară. Temperaturile de fierbere (și topire) cresc cu creșterea numărului atomilor de carbon din moleculă, deoarece concomitent cresc și forțele de atracție dintre molecule. Temperaturile de fierbere ale izoalcanilor sînt mai scăzute decît cele ale alcanilor normali corespunzători. Concomitent cu creșterea gradului de ramificație al catenei scade punctul de fierbere al izomerului respectiv. Alcanii sînt insolubili în apă. În alcool se solvă ușor numai termenii inferiori. Sînt foarte solubili însă în eter, hidrocarburi lichide din alte clase, compuși halogenați etc. Densitatea alcanilor este mai mică decît a apei și crește odată cu creșterea numărului de carbon în moleculă.

Din punct de vedere structural prin intermediul razelor X s-a stabilit că în stare solidă (sau topită), atomii de carbon din catena unui alcan normal

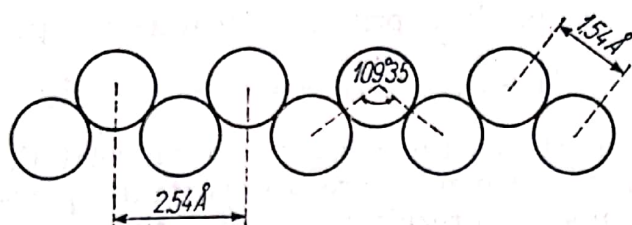


Fig. 1. Așezarea în zigzag a atomilor de carbon în catena unui alcan normal.

sînt în formă de zigzag în care carbonii sînt așezați în același plan, iar unghiul de valență este aproximativ egal cu cel al unui tetraedru regulat (fig. 1). Datorită acestei structuri rotația este parțial împiedicată. Datorită vibrațiilor de valență ale legăturilor C—H în infraroșu (IR) alcanii absorb în domeniul 2850—3000 cm⁻¹. Pentru obținerea informațiilor legate de gradul de ramificare al catenelor se folosesc *spectrele RMN*, iar pentru analiza amestecurilor de alcani, *spectroscopia de masă*.

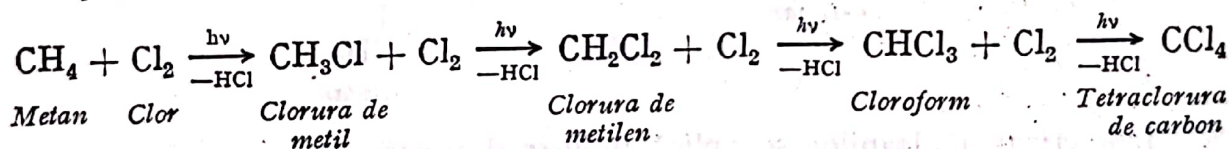
4.1.5. PROPRIETĂȚI CHIMICE

Vechiul nume de parafine dat acestor hidrocarburi (parum affinis = fără afinitate) este puțin justificat, deoarece alcanii manifestă inerție chimică numai față de reactivi de tip ionic (baze, acizi minerali nu prea tari, agenți, oxidanți în soluție apoasă). Ei dau însă relativ ușor reacții de substituție dehidrogenare, izomerizare și descompunere termică.

4.1.5.1. REACȚII DE SUBSTITUȚIE

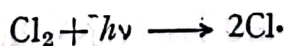
Reacțiile, în care unul sau mai mulți atomi de hidrogen, sînt înlocuiți cu alți atomi sau grupuri de atomi proveniți din reactant, sînt reacții de substituție. Acestea sînt reacțiile caracteristice pentru alcani.

1. *Halogenarea alcanilor.* Alcanii reacționează ușor cu clorul sau cu bromul la lumină, sau în lipsa ei la temperatură ridicată sau chiar în prezența catalizatorilor, dînd compuși halogenați corespunzători. Astfel metanul reacționează cu clorul în prezența luminii, dînd un amestec de compuși clorurați după cum urmează:

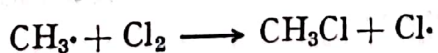
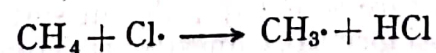


Aceste reacții declanșate fotochimic sînt de tip înlănțuit și au loc în trei etape: inițiere, propagare și întrerupere.

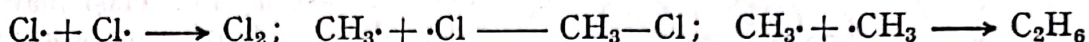
— *Inițierea lanțului de reacție.* În această etapă lumina ($h\nu$) produce o scindare homolitică a moleculei de clor, cînd rezultă doi atomi foarte reactivi:



— *Propagarea lanțului de reacție.* În etapa a doua atomul de clor reacționează cu metanul formînd o moleculă de HCl și radicalul metil ($\text{CH}_3\cdot$), care fiind foarte reactiv întîlnește o moleculă de clor cu care reacționează imediat. Rezultă produsul clorurat corespunzător (clorură de metil etc.) și un nou atom de clor care duce lanțul de reacție mai departe:



— Întreruperea lanțului de reacție se produce prin următoarele reacții:



Reacțiile alcanilor cu fluorul sînt foarte energice și greu de controlat. Cu iodul alcanii nu reacționează. Reacția de halogenare are o importanță practică deosebită, deoarece din compușii halogenați rezultați, se pot obține foarte multe substanțe organice.

2. *Nitrarea alcanilor.* Alcanii reacționează cu acidul azotic numai la temperatură ridicată și rezultă nitroderivații corespunzători:



3. *Sulfonarea alcanilor.* Alcanii nu se pot sulfona direct folosind acid sulfuric concentrat. În schimb reacționează ușor cu un amestec de SO_2 și Cl_2 la lumină puternică dînd sulfoclorurile corespunzătoare:



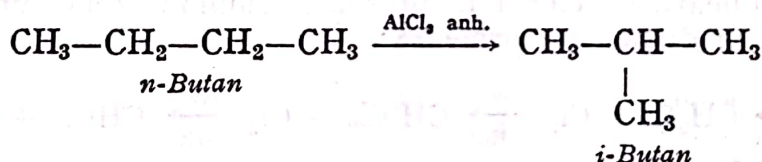
Sulfoclorura astfel obținută poate fi hidrolizată ușor, cînd rezultă acidul sulfonic corespunzător:



Acizii sulfonici au importanță deosebită la obținerea detergenților și emulgatorilor.

4.1.5.2. REACȚII DE IZOMERIZARE

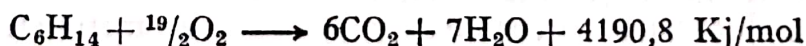
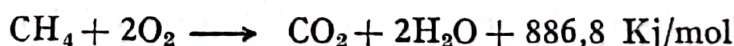
Alcanii cu catena normală se pot transforma în izomerii corespunzători cu catenă ramificată, prin încălzire la $50\text{—}100^\circ\text{C}$ în prezența catalizatorilor AlCl_3 sau AlBr_3 anhidre conform reacției:



Izomerizarea alcanilor se aplică industrial pentru obținerea benzinelor superioare (cu cifră octanică ridicată), deoarece comportarea izoalcanilor în timpul arderii în motor este superioară *n*-alcanilor.

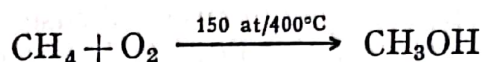
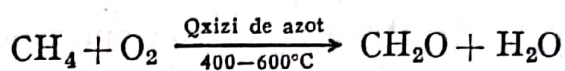
4.1.5.3. REACȚII DE ARDERE ȘI OXIDARE

Alcanii sînt substanțe care ard foarte ușor în aer sau oxigen cu degajare mare de căldură (reacții exoterme), după cum urmează:



Datorită căldurii mari care se degajă, alcanii sînt folosiți drept combustibili. Cu aerul, alcanii gazoși formează amestecuri detonante care sub influența unei scînteii explodează puternic.

În condiții speciale alcanii se pot oxida cu oxigenul din aer dînd aldehide, alcooli sau acizi organici. Exemple:



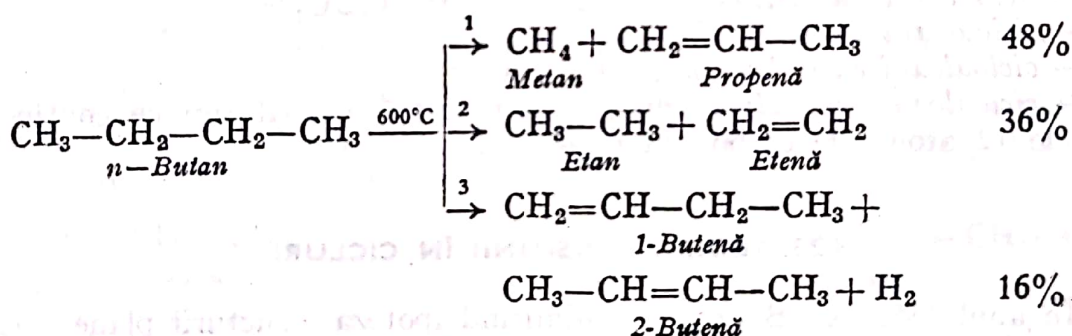
Alcanii superiori (obținuți din petrol) se pot oxida suflînd aer în parafină topită ($\text{C}_{12} \dots \text{C}_{36}$) la $80-120^\circ\text{C}$ în prezența unor catalizatori specifici, cînd rezultă acizi organici (asemănători cu cei obținuți din grăsimi) prin ruperea moleculei (v. Acizi organici).

4.1.5.4. DESCOMPUNEREA TERMICĂ A ALCANILOR

Se știe că substanțele organice, în general, prin încălzire la temperaturi mari suferă modificări importante. Alcanii sînt rezistenți la încălzire pînă la $300-400^\circ\text{C}$ (metanul rezistînd chiar pînă la 800°C). Rezistența lor la încălzire, depinde de lungimea catenei. După valoarea temperaturii la care au loc descompunerile termice distingem:

— *reacții de cracare*, care se produc la temperaturi pînă la 650°C , cînd au loc ruperi de legături $\text{C}-\text{C}$ și se formează un alcan și o alchenă cu număr mai mic de atomi de carbon;

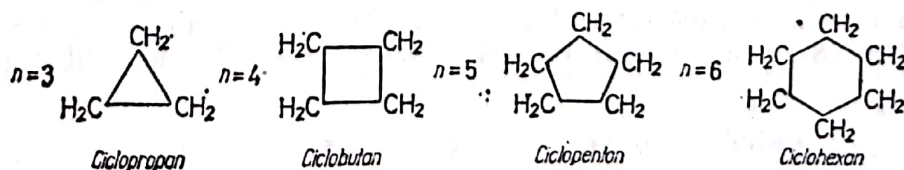
— *reacții de piroliză* ce se produc la temperaturi mai mari de 650°C , cînd se produc mai ales reacții de dehidrogenare. Așa de exemplu prin cracarea butanului la 600°C au loc simultan următoarele reacții:



Se observă ușor că prin intermediul acestui tip de reacții, se pot prepara industrial alchenele, substanțe foarte importante necesare fabricării maselor plastice și a altor produși.

4.2. HIDROCARBURI CICLICE SATURATE (CICLOALCANI; CICLOPARAFINE, NAFTENE)

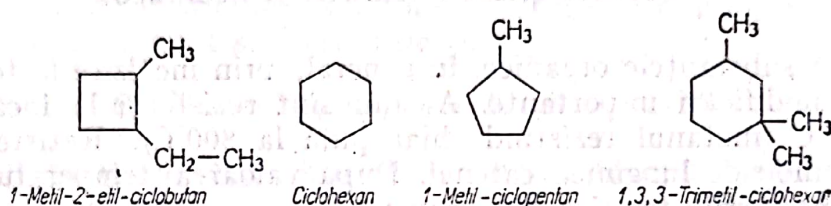
Cicloalcanii (cicloparafinele) sînt hidrocarburi saturate, în care lanțul atomilor de carbon formează un ciclu (inel) și corespund următoarei formule generale: C_nH_{2n} . Exemple:



4.2.1. NOMENCLATURA

Numele acestor hidrocarburi se formează adăugînd prefixul *ciclo* la numele alcanului cu același număr de atomi de carbon din moleculă. De exemplu: *ciclopropan*, *ciclobutan*, *ciclopentan*, *ciclohexan*, *cicloheptan* etc. Numele de *naftene* dat acestor hidrocarburi, vine de la cuvîntul rusesc *neft* = țiței (petrol brut) în sensul că primii cicloalcași și anume ciclopentanul, ciclohexanul și derivați ai acestora, au fost descoperiți în petrol de către chimiștii ruși K u r b a t o v, M a r k o v n i k o v și O g l o b i n în 1880—1881.

Din motive de ordin practic, convențional s-a stabilit ca atomii de carbon și de hidrogen din ciclu să nu mai fie reprezentați (prin scris) în virfurile ciclurilor, ci să se redea numai forma geometrică a ciclului respectiv după cum urmează:



Pozițiile diferiților substituenți în moleculă sînt marcate prin cifre.

4.2.2. CLASIFICAREA CICLOALCANILOR

După mărimea ciclului, cicloalcanii sînt de patru feluri și anume:

- *cicloalcani cu cicluri mici*, în care intră C_3, C_4 ;
- *cicloalcani obișnuiți* $C_5 \dots C_7$;
- *cicloalcani cu cicluri medii* $C_8 \dots C_{12}$;
- *cicloalcani cu cicluri mari*, în care intră cicloalcanii ce conțin mai mult de 12 atomi de carbon în moleculă.

4.2.3. TEORIA TENSIUNII ÎN CICLURI

În anul 1885 A. B a e y e r admițînd ipoteza structurii plane a cicloalcanilor și ținînd seama de valoarea unghiului dintre valențele atomului de carbon ($109^\circ 28'$) ajunge la concluzia că în *cicloalcani valențele atomului de carbon sînt deviate de la orientarea lor normală*, deviere ce produce o tensiune în ciclu, caracterizată prin creșterea conținutului în energie, sau instabilitatea ciclului, și prin diferențe de comportament chimic. Valoarea unghiului de deviere (Δ) a valențelor atomilor de carbon în stare de hibridizare sp^3 se calculează astfel:

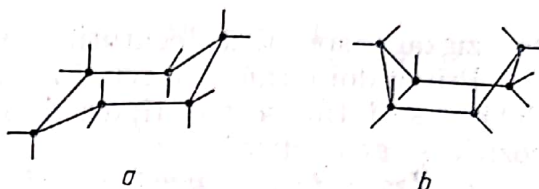
$$\Delta = \frac{109^\circ 28' - \alpha}{2},$$

în care α este valoarea unghiului poligonului regulat.

S-a convenit ca valoarea lui Δ să fie considerată pozitivă, cînd valoarea unghiului α este mai mică de $109^\circ 28'$ și negativă cînd valoarea lui α este mai mare de $109^\circ 28'$. Considerînd ciclurile plane, valorile devierilor (Δ) sînt:

n din C_nH_{2n}	3	4	5	6	7	15
Δ	$= 24^\circ 44'$	$9^\circ 44'$	$0^\circ 44'$	$-5^\circ 16'$	$-9^\circ 51'$	$-23^\circ 16'$

Conform teoriei, tensiunea cea mai mare trebuie să existe la ciclopropan și ciclobutan. Ciclopentanul ar trebui să fie netensionat (lipsit de tensiune), iar ciclohexanul și restul cicloalcanilor ar trebui să fie tensionate în sens opus. Realitatea demonstrează însă că ciclohexanul și ciclurile mai mari sînt netensionate. Acest lucru se explică prin aceea că cei 6 atomi de carbon din molecula ciclohexanului nu sînt coplanari (în același plan), ci au structuri spațiale, adică sînt astfel aranjați încît unghiurile de valență C—C să nu fie deviate de la valoarea lor normală. Teoria tensiunii de ciclu a lui B a e y e r explică bine comportarea cicloalcanilor cu cicluri mici, nu însă și a cicloalcanilor cu cicluri mari. În conformitate cu acestea, în anul 1890 H. S a c h s e emite ipoteza că ciclohexanul poate să existe sub forma a doi izomeri de conformație netensionați, și anume *forma scaun* (a) și *forma baie* (b) cu următoarele structuri:

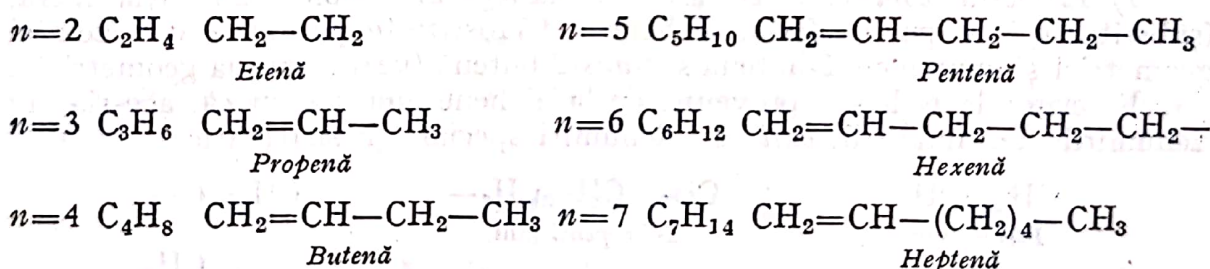


Prin metoda difracției de electroni, s-a stabilit că *forma scaun* a ciclohexanului, este mai stabilă decît *forma baie*. Așa de exemplu s-a constatat că, la temperatura camerei, din amestecul celor doi conformeri *forma scaun* reprezintă 99%.

Proprietățile chimice ale cicloalcanilor, depind de mărimea ciclurilor. În general ei manifestă un *caracter saturat*, dînd *reacții de halogenare, nitrare, izomerizare*. Excepție de la această regulă fac cicloalcanii cu cicluri mici, care datorită tensiunii de ciclu, manifestă caracter nesaturat, demonstrat prin aceea că în reacțiile lor cu diferiți reactivi, dau prin ruperea ciclului, produși de adiție aciclici.

4.3. HIDROCARBURI ACICLICE NESATURATE CU O DUBLĂ LEGĂTURĂ (ALCHENE, OLEFINE)

Alchenele sînt hidrocarburi aciclice nesaturate, care conțin în molecula lor pe lîngă simple legături (σ) și o dublă legătură (π). Ele corespund următoarei formule generale: C_nH_{2n} . De exemplu:



4.3.1. NOMENCLATURĂ

Numele alchenelor se formează înlocuind sufixul *an* din alcanul corespunzător cu sufixul *enă*. De exemplu: *etenă*, *propenă*, *butenă*, *pentenă*, *hexenă*, *heptenă*, *octenă*, *nonenă*, *decenă* etc. Pentru alchenele mai des întîlnite se mai utilizează și numele mai vechi terminate în *ilenă*: *etilenă*, *propilenă*, *butilenă* etc.

4.3.2. STRUCTURĂ ȘI IZOMERIE

Din punct de vedere structural, alchenele se caracterizează prin prezența unei duble legături, formată dintr-o legătură σ și o legătură π . Cu excepția etenei, celelalte alchene conțin atît atomi de carbon în stare hibridizată sp^2

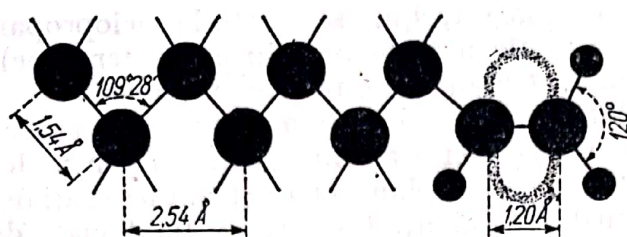
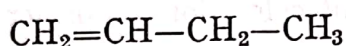


Fig. 2. Schema structurii lanțului atomilor de carbon al unei alchene.

(pentru cei dublu legați), cât și atomi de carbon în stare hibridizată sp^3 (caracteristică legăturilor simple C—C). Atomi de carbon participanți la dubla legătură, au o dispoziție specifică, în care planul orbitalului molecular al legăturii π este perpendicular pe planul legăturii σ , iar restul atomilor de carbon adoptă forma

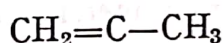
de zigzag specifică legăturilor simple după cum rezultă din figura 2. Primii doi termeni ai seriei nu au izomeri. De la $n = 4$ atomi de carbon, la alchene se întâlnesc trei tipuri de izomerie și anume: izomerie de catenă, de poziție și geometrică.

1) *Izomeria de catenă*. Ca și alcanii, alchenele pot avea catena liniară sau ramificată. Așa de exemplu butena are doi izomeri de catenă unul cu structură liniară (I) și altul cu structură ramificată (II):



I

n-Butenă

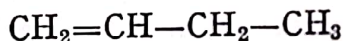


II

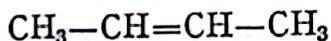
i-Butenă

2-Metilpropenă

2) *Izomeria de poziție*. În cazul alchenelor cu mai mulți carboni, trebuie precizat locul dublei legături în moleculă, indicându-se prin cifre, poziția primului atom de carbon participant la dubla legătură. Așa de exemplu la *n*-butenă întâlnim doi izomeri de poziție și anume 1-butenă și 2-butenă:



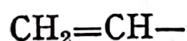
1-Butenă



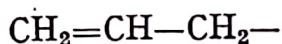
2-Butenă

3) *Izomeria geometrică*. Deoarece dubla legătură împiedică rotația liberă, (substituenții au poziții fixe), alchenele disubstituie pot avea doi izomeri geometrici și anume *cis*-2-butenă și *trans*-2-butenă (vezi izomeria geometrică).

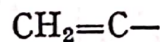
Referitor la radicalii proveniți de la alchene menționăm că, aceștia, au denumirile terminate în *enil* sau denumiri speciale (nesistematice):



Etenil (vinil)



2-Propenil (alil)



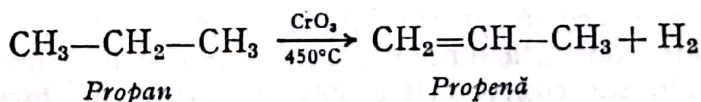
i-Propenil

(metil-1-etenil)

4.3.3. METODE DE PREPARARE

Alchenele nu se găsesc în natură, dar pot fi obținute prin următoarele metode:

1) *Dehidrogenarea alcanilor*. Alcanii încălziți în prezența unui catalizator specific, se dehidrogenează și rezultă alchenele corespunzătoare. De exemplu:

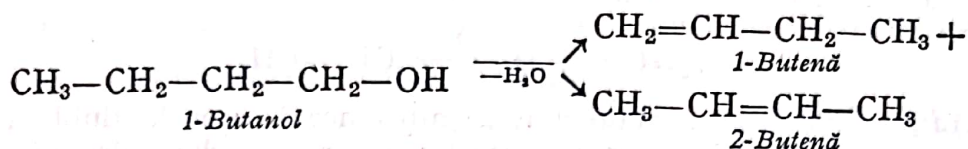
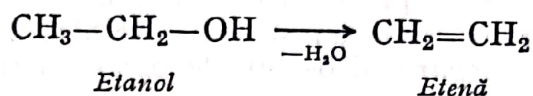


Propan

Propenă

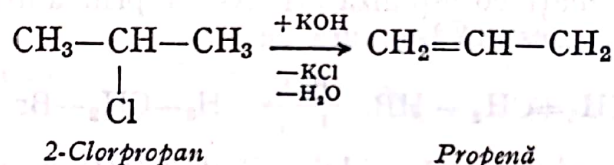
2) *Descompunerea termică a alcanilor* (v. Alcani).

3) *Deshidratarea alcoolilor*. Prin încălzirea alcoolilor cu acid sulfuric sau fosforic concentrat, se elimină apă și rezultă alchene, conform reacțiilor:



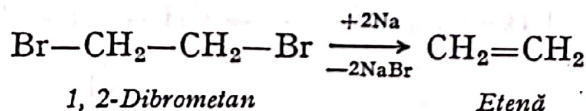
Deshidratarea alcoolilor se poate realiza și prin cataliză heterogenă. Astfel trecând vapori de alcool la 300–400°C peste Al_2O_3 catalizator rezultă cu randament mare alchenele corespunzătoare (metoda se limitează numai la alcoolii inferiori). Cel mai ușor se deshidratează alcoolii terțiari și cel mai greu alcoolii primari.

4) *Prin tratarea compușilor monohalogenati ai alcanilor cu baze tari la cald* în soluție alcoolică se elimină o moleculă de hidracid (HX) și rezultă alchene astfel:



Cel mai ușor se elimină hidracizii din compușii halogenati terțiari și cel mai greu din cei primari.

5) *Prin tratarea cu sodiu sau zinc a derivaților dihalogenati la atomi de carbon vecini ai hidrocarburilor aciclice*, rezultă alchene după cum urmează:



6) *Hidrogenarea catalitică a alchinelor* duce, de asemenea, la alchene (vezi Alchine).

4.3.4. PROPRIETĂȚI FIZICE

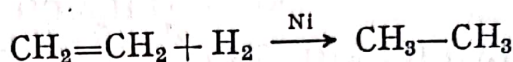
Alchenele au proprietăți fizice asemănătoare cu ale alcanilor. Primii trei termeni sînt gaze, următorii (termenii mijlocii) sînt lichizi, iar cei superiori sînt solizi. Temperaturile de fierbere ale alchenelor sînt apropiate de cele ale alcanilor corespunzători, iar densitățile sînt ceva mai mari. Sînt insolubile în apă și solvenți polari, dar se dizolvă în solvenți organici.

4.3.5. PROPRIETĂȚI CHIMICE

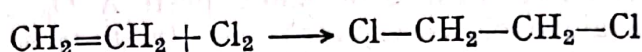
Alchenele dau mai multe tipuri de reacții chimice și anume: reacții de adiție, oxidare, substituție și polimerizare. Caracteristic pentru alchene sînt reacțiile de adiție, ce constau în ruperea dublei legături și fixarea (adiția) simultană la cei doi atomi de carboni ai dublei legături, a două noi grupe provenite din reactanți cu formarea unui compus saturat.

4.3.5.1. REACȚIILE DE ADIȚIE LA DUBLA LEGĂTURĂ

1) *Adiția hidrogenului la dubla legătură alchenică* duce la alcanii corespunzători. Reacția are loc în prezența unor catalizatori specifici (nichel Raney, platină sau paladiu). Cel mai utilizat este nichelul Raney, care este un catalizator de hidrogenare deosebit de activ. Astfel prin hidrogenarea catalitică a etenei rezultă etan:

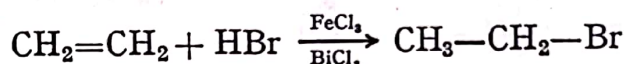


2) *Adiția halogenilor*. Halogenii se adăunează ușor la dubla legătură formându-se compuși dihalogenați corespunzători (cei doi halogeni se leagă la carbonii dublei legături). Astfel prin adiția clorului la etenă rezultă 1,2-diclorețan:



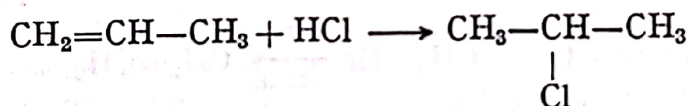
Clorul este adăunat cel mai ușor și iodul cel mai greu (numai la lumină). Adiția bromului la alchene se folosește în chimia analitică, la identificarea calitativă sau dozarea cantitativă a acestora.

3) *Adiția hidracizilor*. Prin adiția hidracizilor (HX) la alchene, rezultă compuși monohalogenați corespunzători. Astfel prin adiția acidului bromhidric (HBr) la etenă, rezultă bromura de etil:



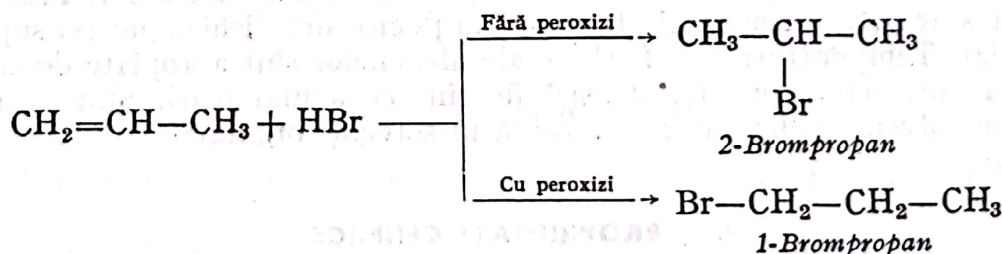
Cel mai ușor se adăunează acidul iodhidric (HI) și cel mai greu acidul clorhidric (HCl).

În cazul alchenelor asimetrice adiția hidracizilor are loc conform *regulii* lui *Markovnikov*: *halogenul se leagă la atomul de carbon cel mai sărac în hidrogen*. Astfel din propenă și acid clorhidric rezultă clorura de *i*-propil:

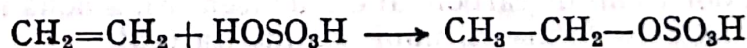


2-Clorpropan (clorură de *i*-propil)

Referitor la adiția hidracizilor la olefine, menționăm o excepție de la regula lui *Markovnikov* în ceea ce privește adiția acidului bromhidric (nu este valabilă celorlalți hidracizi). În prezența unor peroxizi, adiția HBr poate avea loc contrar regulii lui *Markovnikov*:

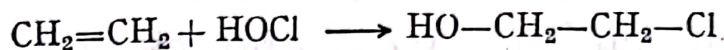


4) *Adiția acidului sulfuric*. Alchenele reacționează ușor cu H_2SO_4 și conduce la sulfații de alchil corespunzători. Astfel din etenă și acid sulfuric concentrat rezultă sulfatul acid de etil după cum urmează:

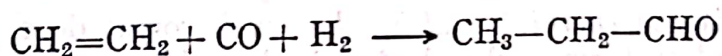


În cazul alchenelor nesimetrice adăția are loc conform regulii lui Markovnikov. Sulfatii acizi de alchil prin încălzire cu apă, hidrolizează și conduc la alcoolii corespunzători (vezi Alcoolii). Această reacție se folosește pentru separarea alchenelor dintr-un amestec cu alte substanțe gazoase, precum și la obținerea alcoolilor.

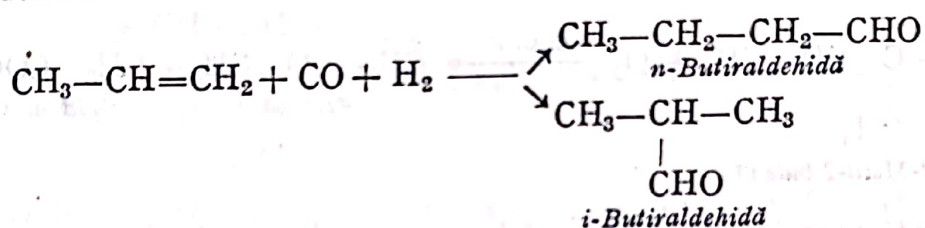
5) *Adăția acizilor hipohalogenosi* (HOCl, HOBr). Alchenele pot adăția acidul hipocloros sau hipobromos, pentru a da naștere la *halohidrine*. Astfel prin reacția HOCl (acid hipocloros) la etenă rezultă etilenclorhidrina:



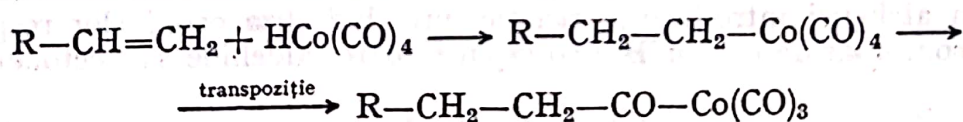
6) *Hidroformilarea alchenelor* (sinteza *oxo*). Alchenele în condiții speciale de reacție, pot să adățieze un mol de oxid de carbon și un mol de hidrogen, pentru a forma aldehide cu structură liniară sau ramificată. Această reacție este cunoscută sub numele de *sinteză oxo* (*oxo-sinteză, hidroformilare*) și are o importanță deosebită, întrucât prin intermediul ei se poate lungi lanțul atomilor de carbon. Astfel din etenă rezultă aldehydă propionică:



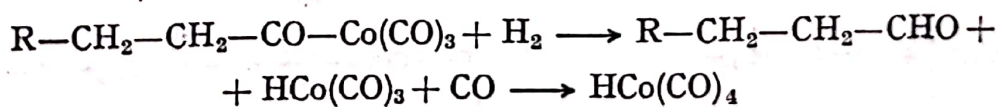
iar din propenă se obține în proporții aproximativ egale *n*-butiraldehyda și *i*-butiraldehyda:



Mecanismul reacției. Oxo-sinteza are loc la 140–150°C și 300 at, în prezența catalizatorului dicobaltocarbonilul $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, care în condițiile de lucru trece în hidrogenocarbonilul de cobalt $\text{HCo}(\text{CO})_4$, agentul propriu-zis al reacției. Prin adăție la alchene, acesta formează un intermediar alchil-cobalt-tetracarbonilul care suferă imediat o transpoziție:



În continuare, sub acțiunea hidrogenului și oxidului de carbon, se formează aldehyda respectivă și se regenerează catalizatorul (hidrogenocarbonilul de cobalt):

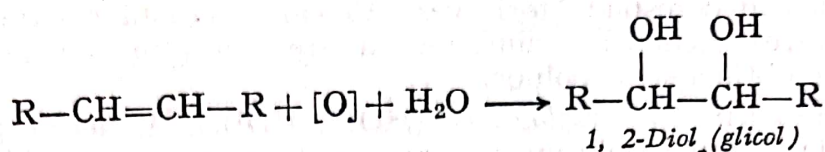


Reacția se folosește în industrie fie pentru prepararea aldehydelor, fie pentru obținerea alcoolilor (prin hidrogenarea aldehydelor).

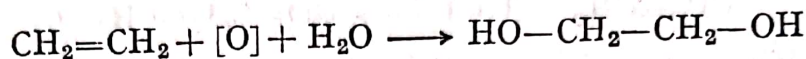
4.3.5.2. OXIDAREA ALCHENELOR

Comparativ cu hidrocarburile saturate, alchenele sînt mult mai sensibile la oxidare. Producții rezultați din această reacție, depind de natura agenților oxidanți folosiți, precum și de condițiile în care are loc oxidarea.

1) Prin oxidarea blîndă a alchenelor cu permanganat de potasiu (KMnO_4) în soluție apoasă alcalină la rece se obțin 1,2-diolii (glicolii) corespunzători:

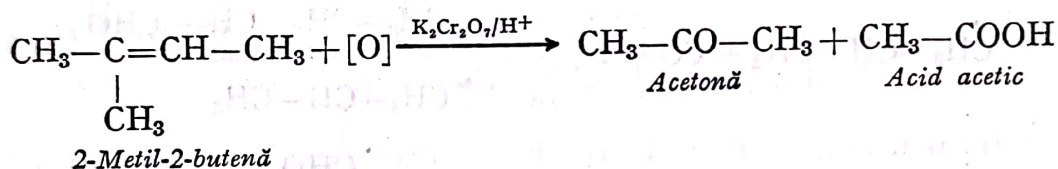


În acest fel etilena este oxidată și transformată în etilenglicol:



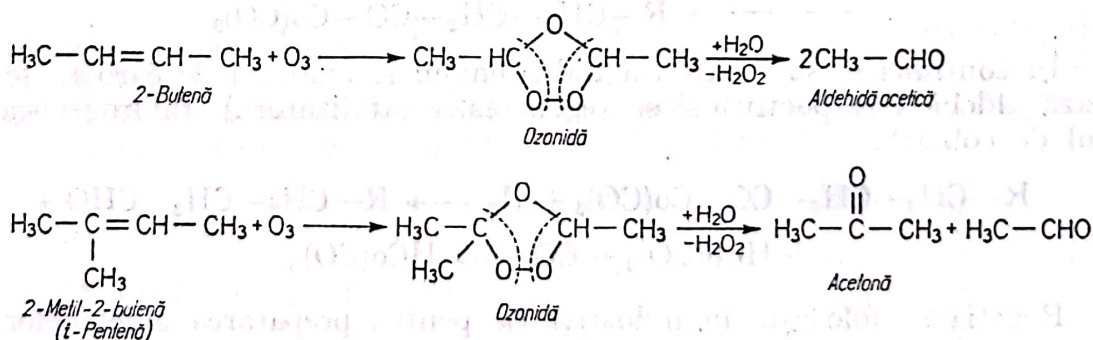
Menționăm că această reacție se folosește în chimie, ca metodă de recunoaștere a dublei legături într-o substanță organică. Astfel dacă se trece un curent de alchenă printr-o soluție alcalină de KMnO_4 (reactivul Bayer), soluția se decolorează, iar ca produs secundar al reacției rezultă un precipitat brun de MnO_2 (dioxid de mangan).

2) Prin oxidarea energetică a alchenelor cu dicromat de potasiu ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) în soluție de acid sulfuric, dubla legătură alchenică se rupe și rezultă acizi organici sau acizi organici și compuși carbonilici corespunzători, funcție de structura alchenei introduse în reacție:



Această reacție este cunoscută în chimie sub numele de *degradare oxidativă* și se folosește pentru determinarea poziției dublei legături într-o moleculă de substanță organică.

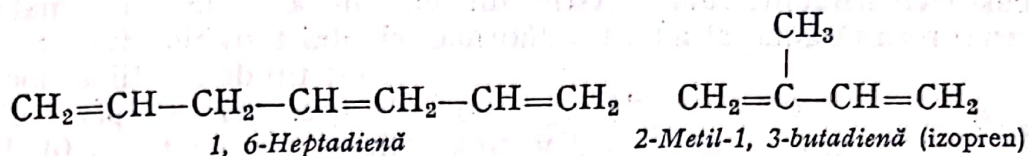
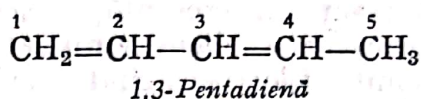
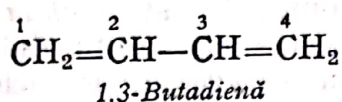
3) Un reactiv specific dublei legături este ozonul (O_3). Prin tratarea alchenelor cu ozon rezultă compuși numiți *ozonide*, care sînt lichide uleioase sau solide amorphe, foarte explozibile și care hidrolizează foarte ușor. Funcție de structura alchenei introduse în reacție, prin hidroliza ozonidelor respective, rezultă combinațiile carbonilice corespunzătoare (aldehide sau cetone):



Reacția de oxidare a alchenelor cu ozonul se folosește în chimie pentru determinarea locului dublei legături într-o moleculă, precum și a felului catenei respective (liniară sau ramificată).

4) Oxidarea cu peracizi organici, de exemplu cu acidul peracetic ($\text{CH}_3-\text{CO}_3\text{H}$) sau acidul perbenzoic ($\text{C}_6\text{H}_5-\text{CO}_3\text{H}$), duce la formarea de compuși numiți *epoxizi*. Epoxizii sînt substanțe ce conțin un inel format din trei

pentadienă, hexadienă etc., la care se adaugă numerele ce indică poziția primilor atomi de carbon ai celor două duble legături, de exemplu:

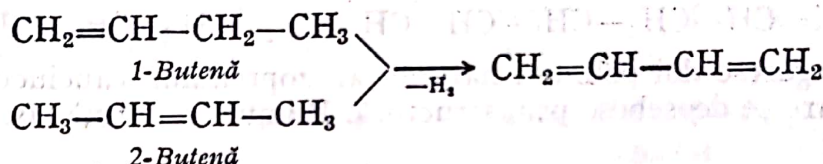


Proprietățile chimice ale dienele depind de structura lor (poziția dublelor legături) și influențele exercitate de acestea (duble legături) în moleculă.

4.4.2. METODE DE PREPARARE

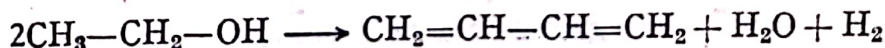
Butadiena se obține industrial pe două căi:

1) *Dehidrogenarea catalitică a alcanilor sau alchenelor:*



Reacția are loc la 580—620°C folosind un catalizator mixt format din CrO_3 , Fe_2O_3 , K_2O .

2) *Prin trecerea vaporilor de alcool etilic la 400°C peste un catalizator pe bază de oxid de zinc (ZnO):*



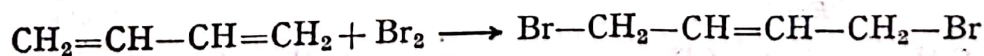
4.4.3. PROPRIETĂȚI FIZICE

Butadiena este un gaz incolor, iar izoprenul un lichid incolor ce fierbe la +34°C.

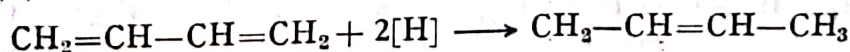
4.4.4. PROPRIETĂȚI CHIMICE

Caracteristice pentru dienele conjugate sînt *reacțiile de adiție, polimerizare și sinteza dien.*

Alcadienele cu duble legături conjugate dau reacții de adiție în pozițiile 1,4 ale dienei luată în reacție, concomitent cu formarea unei duble legături în pozițiile 2,3-. Astfel prin adiția bromului la butadienă rezultă 1,4-dibrom-2-butenă:

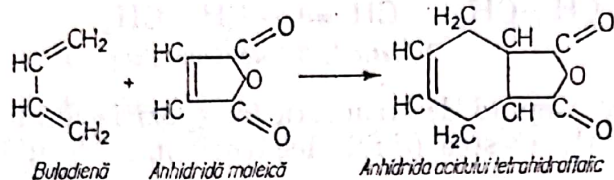


Și adiția hidrogenului atomic ($\text{Na} + \text{etanol}$) la butadienă are loc tot în pozițiile 1,4, cînd rezultă 2-butena corespunzătoare:



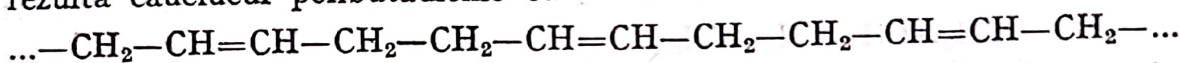
Dacă hidrogenarea se face cu hidrogen molecular în prezența nichelului drept catalizator, rezultă, *n*-butanul.

O altă reacție interesantă a dienelor conjugate este *sinteza dien*, care constă în reacția unei diene conjugate cu substanțe ce conțin duble legături reactive numite *filodiene*, când rezultă printr-o reacție de ciclo-adăție-1,4 compuși ciclici numiți *aducți*. Astfel din butadienă și anhidridă maleică (ca filodienă) rezultă aductul numit anhidrida acidului tetrahidroftalic:

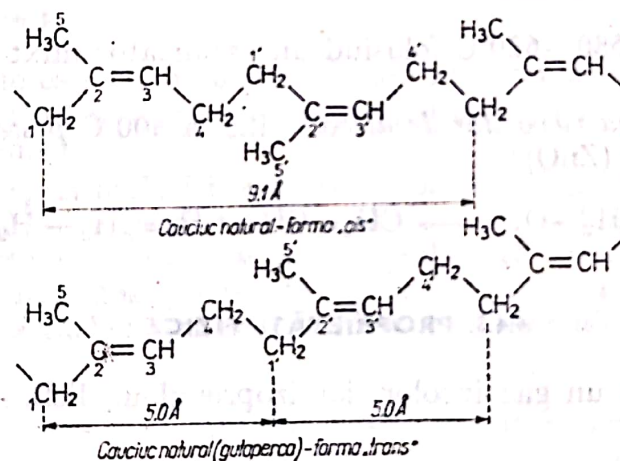


Acest tip de reacții au loc destul de ușor prin simpla încălzire a dienei conjugate cu filodiena la 100–120°C. Ea se folosește pentru obținerea unor substanțe policiclice foarte greu de obținut prin alte metode.

O proprietate foarte importantă a dienelor conjugate este polimerizarea, care se produce în anumite condiții (temperatură, presiune, catalizatori) și conduce prin reacții de adăție în pozițiile 1, 4 la obținerea unor produși macromoleculari numiți *cauciucuri sintetice*. Astfel prin polimerizarea butadienei rezultă cauciucul polibutadienic cu următoarea structură:

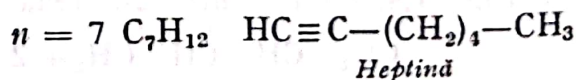
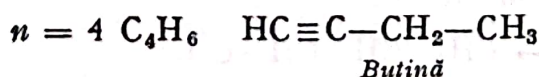
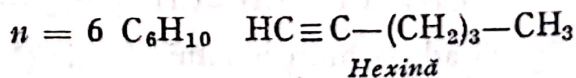
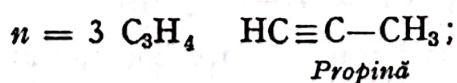
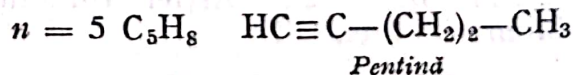
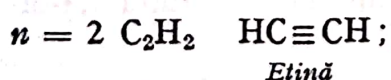


În natură se găsesc doi polimeri naturali ai izoprenului, cauciucul natural și gutaperca, care se deosebesc prin structură. Primul are formă *cis*, iar al doilea formă *trans*:



4.5. HIDROCARBURI ACICLICE NESATURATE CU TRIPLĂ LEGĂTURĂ (ALCHINE, ACETILENE)

Alchinele (acetilenele) sînt hidrocarburi aciclice nesaturate, care conțin în moleculă pe lîngă simple legături și o triplă legătură și corespund următoarei formule generale: $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$. De exemplu:



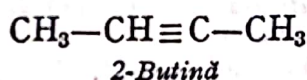
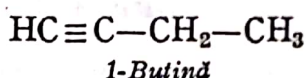
4.5.1. NOMENCLATURĂ

Numele alchinelor se formează înlocuind sufixul *an* din alcanul corespunzător, cu sufixul *ină*. De exemplu, *etină*, *propină*, *butină*, *pentină*, *hexină*, *heptină* etc. După alt sistem, alchinele superioare pot fi considerate ca omologi ai acetilenei. În acest caz, numele lor se formează ținând cont de numele radicalilor legați de cei doi carboni ai acetilenei. Astfel propina $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$ se poate citi metil-acetilenă, 2-butina $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$, dimetil-acetilenă etc.

4.5.2. STRUCTURĂ ȘI IZOMERIE

Alchinele conțin în molecula lor (excepție C_2H_2) atât atomi de carbon în stare de hibridizare sp , specifică triplei legături, cât și atomi de carbon în stare de hibridizare sp^3 , caracteristică legăturilor simple $\text{C}-\text{C}$. Din punct de vedere structural, atomii de carbon legați prin triplă legătură (inclusiv cei doi substituenți) au o dispoziție liniară (sînt coliniari), determinată de structura proprie triplei legături, iar restul catenei, dacă aceasta este mai lungă, adoptă structura de zigzag caracteristică alcanilor, după cum rezultă din figura 3.

Pentru alchinele cu mai mulți atomi de carbon, trebuie precizat locul triplei legături în moleculă. Apare deci izomeria de poziție. Astfel butina poate să existe sub forma a doi izomeri de poziție:

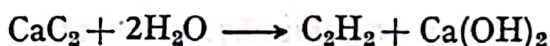


Datorită faptului că cei doi atomi de carbon triplu legați (inclusiv substituenții) au structură coliniară, la alchine nu întâlnim izomeria geometrică de tip *cis-trans*.

4.5.3. METODE DE PREPARARE

Întrucît acetilena este cea mai importantă, majoritatea metodelor de obținere se referă la această alchină. Acetilena se obține prin:

1) *Reacția carburii de calciu (carbide) cu apă:*



2) *Piroliza metanului:*

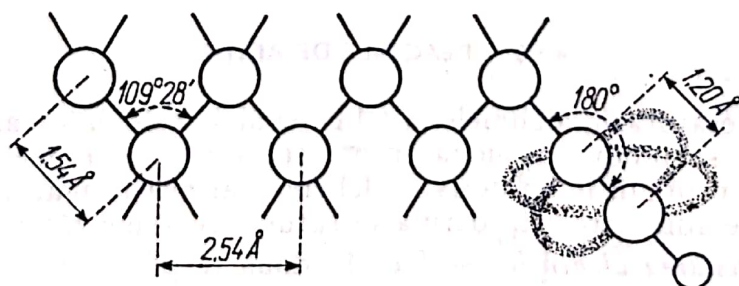
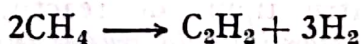
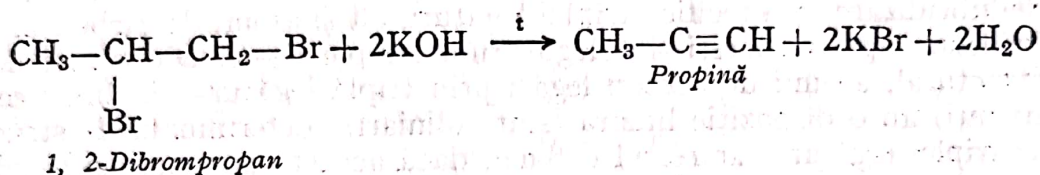


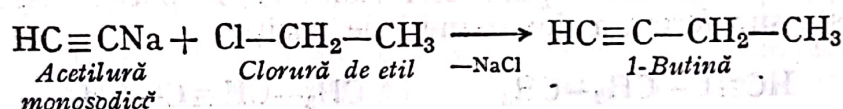
Fig. 3. Schema structurii lanțului atomilor de carbon al unei alchine.

Deoarece reacția este endotermă, căldura necesară reacției este dată fie de un arc electric (*procedeul cu arc electric*), fie rezultă prin arderea unei cantități suplimentare de metan (*procedeul arderii parțiale*). Deoarece reacția are loc la temperatura de circa 1600°C, pentru evitarea descompunerii acetilenei formate, gazele de reacție trebuie răcite brusc cu apă rece. Randamentul de transformare în cazul procedeului cu arc electric este de circa 13–14%, iar în cazul procedeului arderii parțiale este de numai 9%. Deși randamentul este mai mic în acest din urmă caz, procedeul arderii parțiale este preferabil, deoarece căldura necesară reacției obținută prin arderea unei cantități de metan este mai ieftină decât cea obținută din electricitate.

3) Prin încălzirea dihalogeno-alcanilor cu hidroxid de sodiu (sau potasiu) în soluție alcoolică, rezultă alchene după cum urmează:



4) Prin tratarea acetilurii de sodiu cu halogenuri de alchil primare în soluție de amoniac (NH₃) lichid:



4.5.4. PROPRIETĂȚI FIZICE

Primii trei termeni ai seriei (C₂ ... C₄) sînt gaze incolore, iar termenii următori sînt lichide incolore. Densitățile alchinelor sînt ceva mai mari ca la alcanii și alchenele cu același număr de atomi de carbon. Solubilitatea lor în apă este mult mai mare decât a alcanilor și alchenelor. Astfel la temperatură și presiune obișnuită, 1 volum de apă solvă 1 volum de acetilenă. Solubilitatea crește însă mult cu presiunea. Se solvă foarte bine în solvenți organici, de exemplu acetona (propanona).

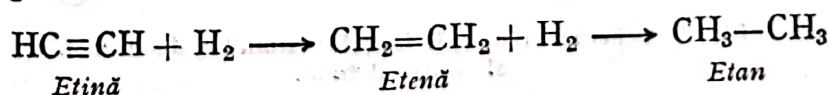
4.5.5. PROPRIETĂȚI CHIMICE

Alchenele, datorită caracterului lor puternic nesaturat, sînt substanțe foarte reactive. Ele dau patru tipuri de reacții, și anume: de adiție, de oxidare, de polimerizare și de substituție la grăpările metinice.

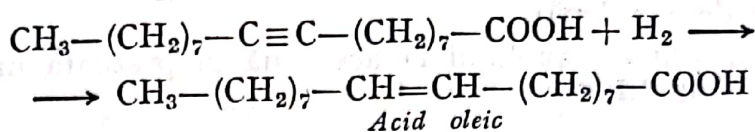
4.5.5.1. REACȚIILE DE ADIȚIE

Datorită nesaturării, alchinele la fel ca și alchenele dau foarte ușor reacții de adiție, care se produc în două trepte succesive, și anume: mai întîi din reacție rezultă prin adiție un derivat alchenic, iar acesta mai departe printr-o nouă reacție de adiție trece în derivatul saturat corespunzător.

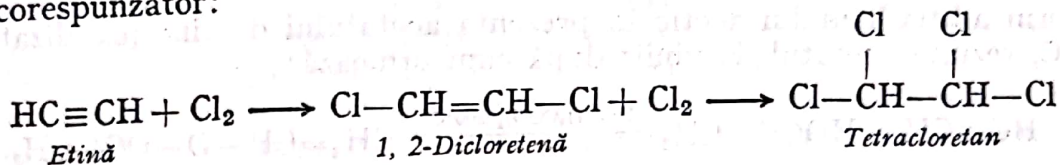
1) Hidrogenarea alchinelor se face în două trepte:



Hidrogenarea alchinelor poate fi oprită la stadiul de alchenă, folosind un catalizator selectiv de Pd (paladiu) pe suport de carbonat de calciu otrăvit cu plumb (catalizator tip Lindlar), de exemplu:

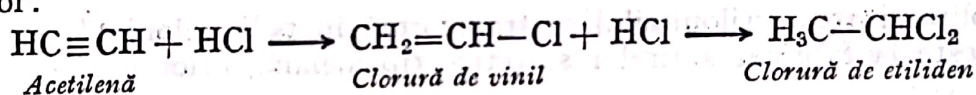


2) *Halogenarea alchinelor.* Halogenii adăunează direct la tripla legătură alchenică, formând mai întâi o dihalogeno-alchenă și final tetrahalogeno-alcanul corespunzător:

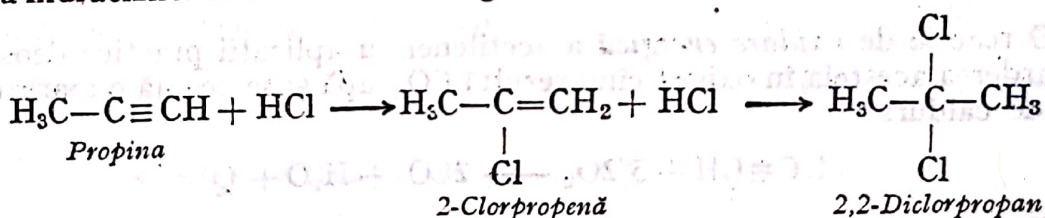


Reacția acetilenei cu clorul în fază gazoasă, este foarte violentă și greu de controlat (poate duce la explozii puternice). Dacă însă reacția se efectuează într-un solvent potrivit (CCl_4) și în prezența SbCl_3 drept catalizator acest aspect este evitat.

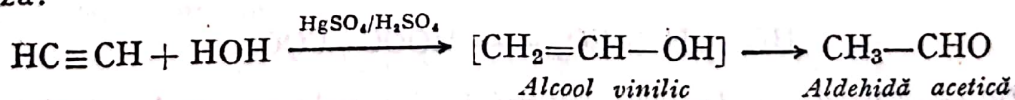
3) *Adiția hidracizilor.* Alchinele adăunează hidracizi în prezența clorurii mercurice drept catalizator, și formează monohalogeno-derivații corespunzători. Astfel prin adiția HCl la acetilenă în prezența HgCl_2 la 120–170°C rezultă clorura de vinil, iar în exces de HCl rezultă dihaloalcanul corespunzător:



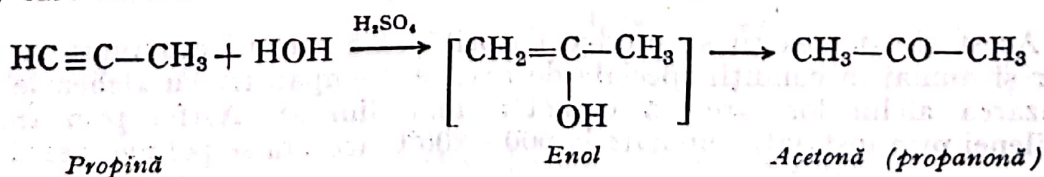
În cazul alchinelor superioare ce conțin o triplă legătură marginală, adiția hidracizilor are loc conform regulii lui Markovnikov (v. alchene):



4) *Adiția apei.* Acetilenă adăunează apa numai în prezența sulfatului de mercur (HgSO_4) și a H_2SO_4 drept catalizator, pentru a forma în final aldehida acetică. Intermediar se formează însă un enol, alcolul vinilic, care fiind foarte instabil se izomerizează spontan trecând în acetaldehidă după cum urmează:

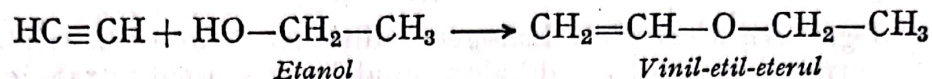


Omologii acetilenei adăunează apă mult mai ușor, iar din reacție se obțin cetone. În aceste cazuri reacția se produce numai în prezența H_2SO_4 — catalizator. Astfel prin adiția apei la propină se formează intermediar un enol, care se izomerizează rapid în cetona corespunzătoare:

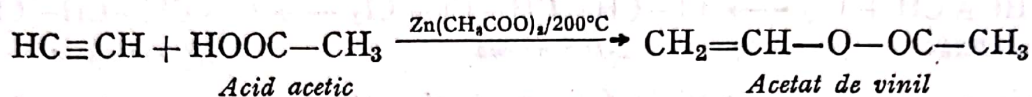


5) *Adiția alcoolilor și a acizilor organici (vinilare).* Prin adiția alcoolilor sau acizilor organici inferiori la acetilenă în prezența unor catalizatori bazici se obțin eterii vinilici, respectiv esterii vinilici corespunzători (dacă se lucrează în exces mare de acetilenă).

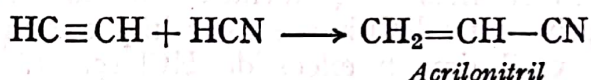
Astfel prin adiția etanolului la acetilenă în prezența unor catalizatori bazici rezultă vinil-etil-eterul



iar prin adiția acidului acetic în prezența acetatului de zinc (catalizator) la 200°C, rezultă acetatul de vinil: după cum urmează:



6) *Adiția acidului cianhidric (HCN).* O altă reacție importantă din punct de vedere practic, este adiția acidului cianhidric la acetilenă, când rezultă cianura de vinil (acrilonitrilul). Reacția are loc în prezența clorurii cuproase (Cu_2Cl_2) în soluție apoasă de clorură de amoniu (NH_4Cl) la circa 80°:



Prin polimerizare, acrilonitrilul se transformă în poliacrilonitril, un polimer ce servește la fabricarea firelor sintetice tip melană, orlon.

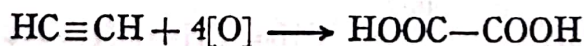
4.5.5.2. REACȚIILE DE OXIDARE

O reacție de *oxidare energetică* a acetilenei cu aplicații practice deosebite, este arderea acesteia în oxigen când rezultă CO_2 , apă și se degajă o mare cantitate de căldură:



Flacăra amestecului oxi-acetilenic, produce temperaturi de peste 2000°C și servește la tăierea, topirea și sudarea metalelor.

În condiții de *oxidare blândă* cu soluție de KMnO_4 , alchinele se oxidează și dau naștere la acizii organici corespunzători. Astfel acetilena se transformă prin oxidare în acid oxalic:

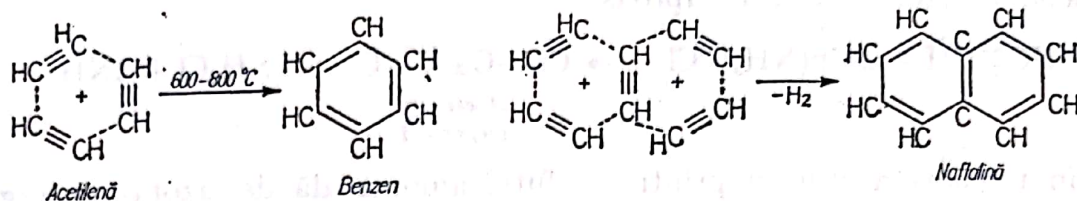


În condiții de *oxidare mai energetică*, alchenele se rup la nivelul triplei legături conducând la doi acizi organici.

4.5.5.3. REACȚIILE DE POLIMERIZARE

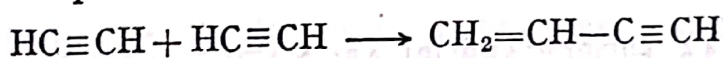
Acest tip de reacții se produc datorită caracterului nesaturat al alchinelor și numai în condiții speciale de reacție. Comparativ cu alchenele, polimerizarea alchinelor are un caracter mai limitat. Astfel prin trecerea acetilenei prin instalații tubulare la 600—800°C aceasta se polimerizează ciclic

transformându-se într-un lichid de culoare închisă ce conține benzen (circa 30%), toluen, naftalină, hidrocarburi aromatice superioare cu inele condensate:

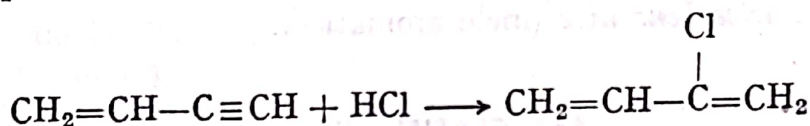


Menționăm că acetilena poate fi transformată în C_6H_6 cu randament mare (circa 80%) prin polimerizare în prezența unui catalizator selectiv format din tetracarbonil de nichel și trifenilfosfină, la 70°C .

În prezența unui catalizator format din clorură cuproasă dizolvată în soluție de clorură de amoniu, acetilena poate fi dimerizată transformându-se în vinil-acetilenă după cum urmează:

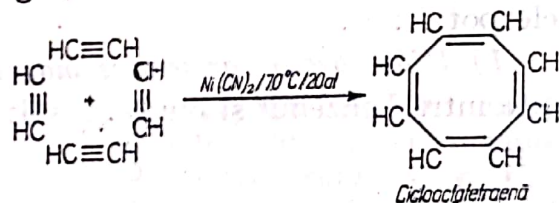


Vinil-acetilena poate apoi să adăuneze HCl în prezența Cu_2Cl_2 și formează cloroprenul, monomer folosit în industria cauciucului sintetic:



O altă reacție de polimerizare deosebit de interesantă pentru că duce la formarea unui sistem ciclic polienic conjugat, este tetramerizarea acetilenei.

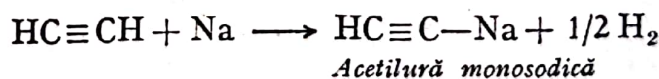
În prezența cianurii de nichel — $\text{Ni}(\text{CN})_2$ — drept catalizator la circa 70°C și 20 at acetilena trece în ciclooctatetraena:



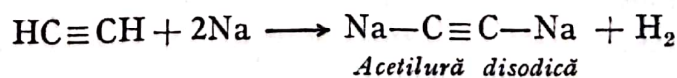
4.5.5.4. REACȚIILE DE SUBSTITUȚIE LA GRUPĂRILE METINICE

Aceste reacții sînt posibile, datorită hibridizării sp a atomilor de carbon legați prin tripla legătură, ce are ca efect imprimarea unui caracter slab acid atomilor de hidrogen ai grupelor metinice ($\text{HC}\equiv$) și posibilitatea înlocuirii lor cu metale.

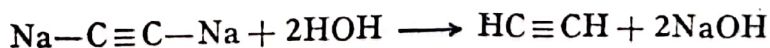
Astfel trecînd acetilena peste Na metalic la 150°C în absența oxigenului, rezultă acetilura monosodică:



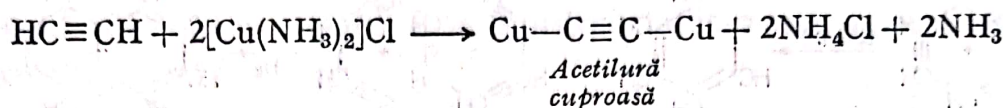
Acetilura disodică rezultă prin încălzirea acetilenei cu Na la circa 220°C astfel:



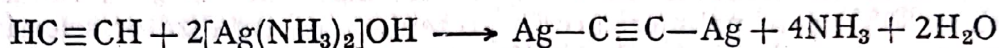
Acetilurile metalelor din grupa Ia și IIa sînt rezistente la temperatură, dar reacționează energetic cu apa regenerînd acetilena:



Acetilena formează ușor acetiluri și cu unele metale tranziționale (Cu și Ag). Astfel prin barbotarea acetilenei printr-o soluție amoniacală de clorură cuproasă, rezultă acetilura cuproasă



iar prin trecerea acetilenei printr-o soluție amoniacală de azotat de argint rezultă acetilura de argint conform reacției:



Ambele acetiluri sînt substanțe solide de culoare închisă stabile față de apă. În stare uscată explodează puternic prin lovire sau la încălzire.

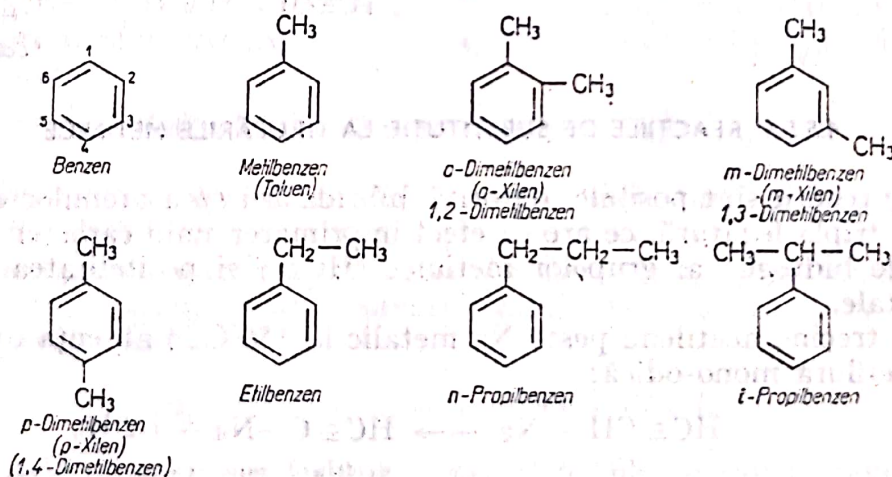
4.6. HIDROCARBURI AROMATICE (ARENE)

Hidrocarburile aromatice sînt hidrocarburi care conțin în molecula lor unul sau mai multe nuclee benzenice (inele aromatice).

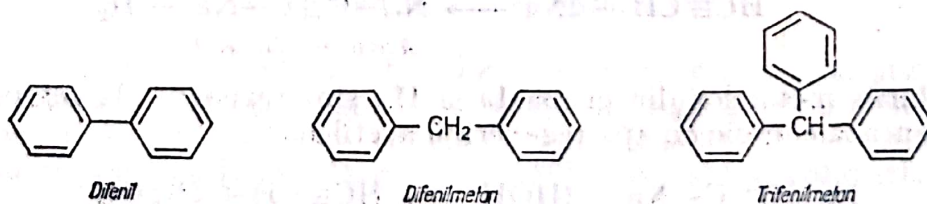
4.6.1. CLASIFICARE

După numărul nucleelor benzenice și după poziția lor în moleculă, arenele pot fi:

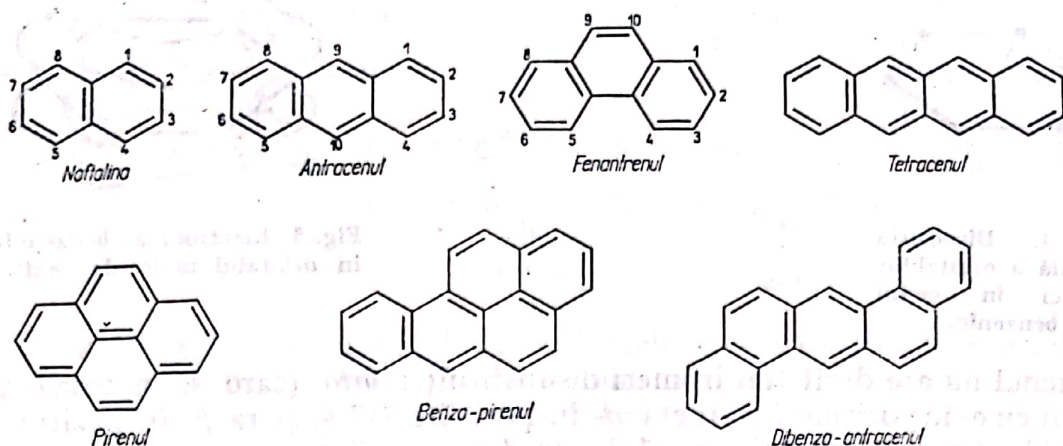
1) *Hidrocarburi aromatice mononucleare (monoinelare).* În această categorie intră benzenul și omologii săi:



2) *Hidrocarburi aromatice polinucleare (poliinelare).* Acestea pot fi:
— cu inele izolate:



— cu inele condensate:



4.6.2. STRUCTURA BENZENULUI. CARACTERUL AROMATIC

Benzenul, cea mai simplă hidrocarbură aromatică, are formula C_6H_6 , deci este foarte sărac în hidrogen. Prima formulă structurală a benzenului a fost propusă de Kekulé în 1865.

Acesta ținând seama de tetravalența atomului de carbon și de monovalența hidrogenului ajunge la următoarea reprezentare structurală: —————→

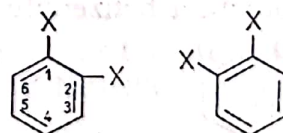
S-a ajuns astfel la prima formulă ciclică atribuită unui compus organic. Deci nucleul benzenic ar fi

constituit dintr-un ciclu de șase atomi de carbon și trei legături duble conjugate. Cu toate că s-au observat unele deficiențe ale acestei formule, ea a contribuit mult la dezvoltarea chimiei hidrocarburilor aromatice. Au fost propuse și alte formule, dar acestea nu au reușit să se impună. Deficiențele formulei lui Kekulé sînt următoarele:

1) După această structură, benzenul ar trebui să fie o hidrocarbură puternic nesaturată. Ar trebui deci să dea reacții de adiție să se oxideze, să polimerizeze. În realitate benzenul se comportă ca o hidrocarbură saturată: dă ușor reacții de substituție, chiar mai ușor decît alcanii și este foarte rezistent la oxidare. Benzenul prezintă însă și caracter nesaturat slab. În condiții energice se hidrogenează, dînd în prima etapă dihidrobenzen. Hidrogenarea ulterioară se produce ca la sistemele dien, aceasta dovedind că s-a stricat echilibrul din moleculă. El nu poate adîmiona apă și hidracizi.

2) Echivalența legăturilor C—C în benzen. După formula lui Kekulé, benzenul ar trebui să aibă mai mulți izomeri disubstituiți la atomi de carbon vecini care nu au putut fi identificați în realitate:

Se observă ușor că cei doi izomeri ar trebui să fie diferiți, pentru că primul are între cei doi substituenți o legătură simplă, iar al doilea o dublă legătură. S-a constatat că în realitate nu există decît un singur izomer *o*-disubstituit. Din acest motiv precum și din alte motive de comportament chimic (analiza *o*-xilenului), se trage concluzia că cele șase legături C—C din inelul benzenic sînt echivalente.



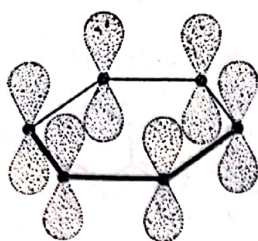


Fig. 4. Dispoziția spațială a orbitalilor atomici în ciclul benzenic.

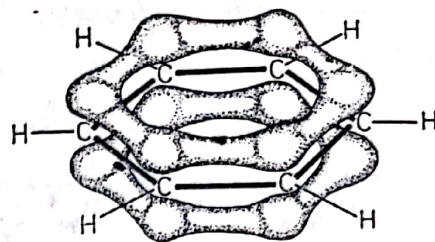


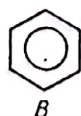
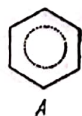
Fig. 5. Electroni ai benzenului în orbitalul molecular extins.

Benzenul nu are decât trei izomeri disubstituiți: *orto* (care se notează prescurtat cu *o*- în pozițiile 1-2; *meta* *m*- în pozițiile 1-3 și *para* *p*- în pozițiile 1-4. Pozițiile 1-6 sînt identice cu 1-2, iar 1-5 cu 1-3.

3. Lungimea unei legături simple C—C este de 1,54 Å, iar a unei duble legături C=C de 1,33 Å. Benzenul ar trebui în acest caz să aibă trei laturi mai lungi și trei mai scurte. În realitate, măsurîndu-se distanțele dintre atomii de carbon ai benzenului, s-a constatat că toate sînt egale, fiind de 1,39 Å, corespunzînd unei legături 50% duble și 50% simple.

Molecula benzenului este plană, unghiul dintre doi atomi de carbon fiind de 120°, dar nu s-a observat existența vreunei tensiuni de ciclu (v. Cicloalcani).

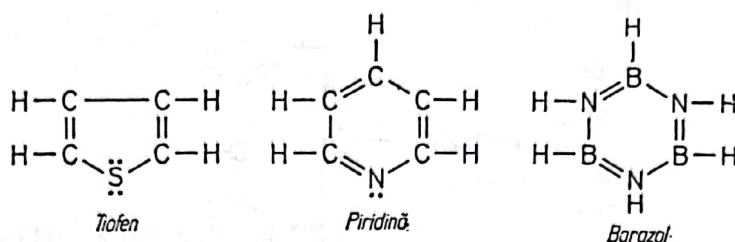
Structura benzenului este explicată corect cu ajutorul mecanicii cuantice. Cei șase atomi de carbon ai benzenului se găsesc în starea de hibridizare sp^2 , legați fiind atît între ei cît și cu hidrogenul, prin legături σ formînd un hexagon regulat și plan. După cum se știe, unghiul dintre două valențe în cazul hibridizării sp^2 este de 120°, deci în cadrul moleculei benzenului unghiul este cel normal, nu există deviație și de aceea nu apare nici tensiune de ciclu. Fiecare atom de carbon mai are cîte un electron π aflat pe un orbital p nehibridizat. Acest orbital este perpendicular pe planul legăturii σ . La benzen există deci șase electroni π ce ocupă șase orbitali p nehibridizați, care sînt perpendiculari pe planul format de cei șase atomi de carbon (fig. 4). Prin întrepătrunderea acestor orbitali rezultă *orbitali moleculari extinși*, care sînt comuni celor șase atomi de carbon din moleculă. Cum orbitalii p nehibridizați sînt perpendiculari pe planul moleculei, rezultă că norul electronic are densitatea maximă în două regiuni așezate deasupra și dedesubtul planului (fig. 5). Sistemul format din șase electroni π ai căror orbitali sînt contopiți în orbitali moleculari extinși este foarte stabil. El se numește sextet aromatic și este caracteristic combinațiilor aromatice. Deci starea aromatică este determinată de prezența acestui sextet aromatic. Așa se explică de ce benzenul este foarte stabil, rezistent la oxidare și dă greu reacții de adiție. În cazul reacțiilor de substituție, sextetul aromatic se păstrează, dar pentru adiție trebuie distrus, ceea ce este mai greu. Este explicată de asemenea echivalența atomilor de carbon, distanțele egale și planicitatea moleculei. Deci formula corectă a benzenului este:



Din motive de ordin practic și tradițional, de cîte ori urmărim indicarea poziției substituenților în inelul aromatic, folosim formula *Kekulé A*. Pentru o reprezentare exactă a repartiției sextetului aromatic, folosim formulele *B*.

Benzenul este cea mai simplă substanță aromatică. Se cunosc foarte multe substanțe organice cu caracter aromatic, multe dintre ele fiind hetero-

ciclice ca: piridina, tiofenul, pirolul și derivații lor. De asemenea se cunosc și compuși anorganici cu caracter aromatic ca borazolul:



Toți acești compuși au o stabilitate deosebită. Deci starea aromatică nu este caracteristică numai arenelor. În schimb, nu orice substanță ciclică cu duble legături conjugate este aromatică. De exemplu ciclooctatetraena nu are caracter aromatic, cu toate că are patru duble legături în ciclu. Teoria mecanicii cuantice arată că starea aromatică se întâlnește la acei compuși monociclici care au duble legături conjugate și un număr de $4n + 2$ electroni π ($n = 1, 2, 3...$). Această regulă stabilită de Hückel în 1931 arată că pot exista substanțe cu caracter aromatic, dacă au cicluri cu 2, 6, 10, 14... electroni π în sistemul conjugat. După această regulă, pot avea caracter aromatic și unii anioni sau cationi, lucru dovedit de practică (v. Săruri de piriliu). La hidrocarburile aromatice cu nuclee condensate, caracterul aromatic scade odată cu creșterea numărului de nuclee. Astfel, antracenu are un caracter aromatic mai slab decât naftalina și mult mai slab decât benzenul.

4.7. HIDROCARBURI AROMATICE MONONUCLEARE

4.7.1. RĂSPÎNDIRE ÎN NATURĂ. METODE DE PREPARARE

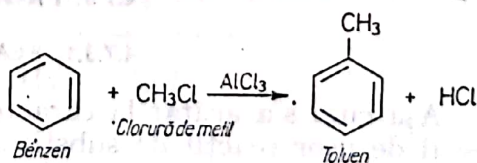
Benzenul și omologii lui toluenul și xilenul se găsesc în gudroanele cărbunilor de pământ și în petrol.

1) *Gudronul de cărbune* a reprezentat mult timp principala sursă de hidrocarburi aromatice. Prin distilarea lui fracționată rezultă:

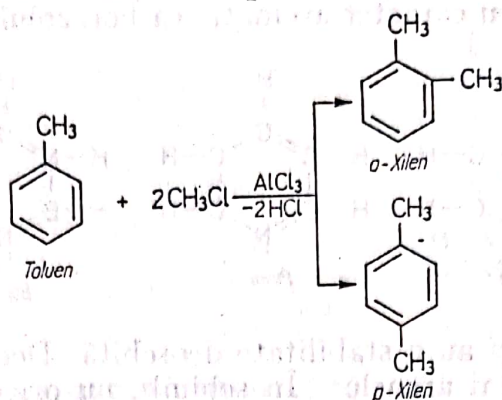
- *ulei ușor* (80—170°C), care conține benzen, toluen, xileni, etilbenzen;
- *ulei mediu* (170—240°C) cu fenoli, crezoli, naftalină;
- *ulei greu* (240—270°C) cu naftalină, fenoli superiori și compuși cu azot ca indolul;
- *ulei de antracen* (270—360°C) cu antracen, fenantren, carbazol etc.

2) *Petrolul* reprezintă o sursă foarte importantă de hidrocarburi aromatice. Acestea se separă prin rafinarea petrolului cu solvenți selectivi (dioxid de sulf lichid, *N*-metil-pirolidonă etc.). Mari cantități de hidrocarburi din seria benzenului, necesare industriei chimice, se obțin prin reformarea catalitică.

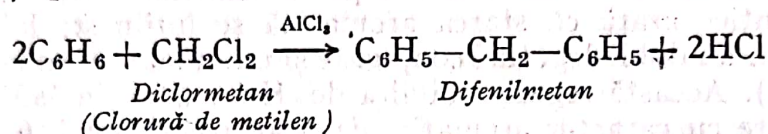
3) *Omologii benzenului se obțin prin reacția Friedel-Crafts*. Aceasta constă în tratarea benzenului cu compuși halogenați sau cu alchene, în prezența clorurii de aluminiu anhidră drept catalizator, de exemplu:



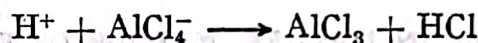
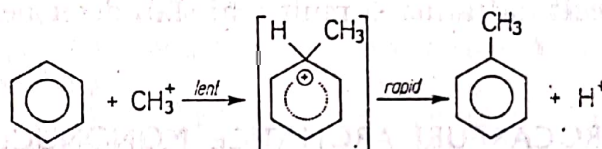
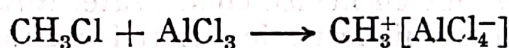
Dacă se lucrează cu exces de compus halogenat se obține:



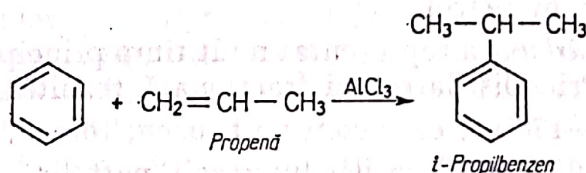
Compușii di- și polihalogenați reacționează la fel ca benzenul:



Reacția benzenului cu compușii halogenați este o reacție de substituție electrofilă și are loc după următorul mecanism:



Și alchenele se pot folosi ca agenți de alchilare la obținerea omologilor, de exemplu:



Reacția se folosește în industrie la fabricarea fenolului (v. Fenoli).

4.7.2. PROPRIETĂȚI FIZICE

Benzenul, toluenul și xilenii sînt substanțe lichide incolore, cu miros caracteristic aromatic. Nu se dizolvă în apă, dar se dizolvă în solvenți organici, ei înșiși fiind la rîndul lor buni solvenți. Se evaporă ușor, iar vaporii sînt toxici și inflamabili.

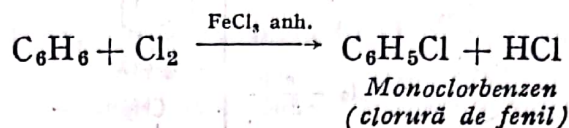
4.7.3. PROPRIETĂȚI CHIMICE

4.7.3.1. REACȚII DE SUBSTITUȚIE

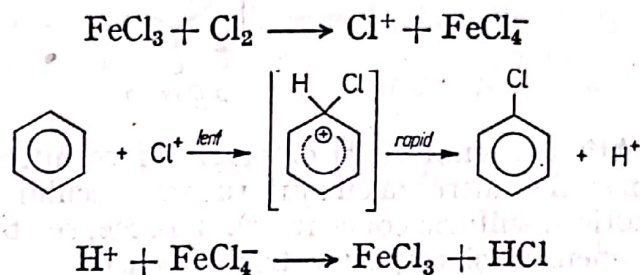
Așa cum s-a arătat la caracterul aromatic, benzenul și omologii lui dau destul de ușor reacții de substituție. Acestea pot avea loc în nucleu sau în

catena laterală, funcție de condițiile de lucru. Principalele reacții de substituție ale benzenului și omologilor lui sînt:

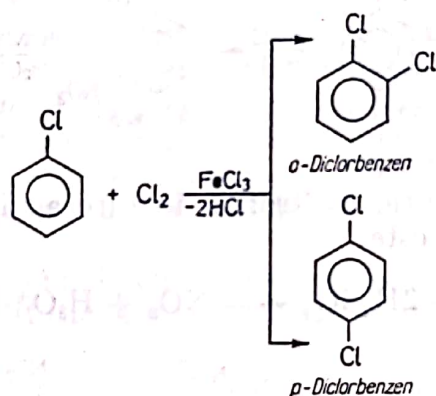
1) *Halogenarea*. Benzenul se halogenează ușor în prezența halogenurilor de fier sau aluminiu care catalizează reacția:



Mecanismul reacției este următorul:

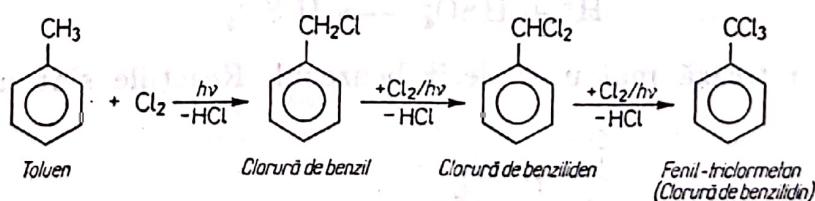


Dacă clorurarea continuă, rezultă un amestec de *o*- și *p*-diclorbenzen:

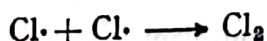
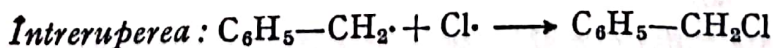
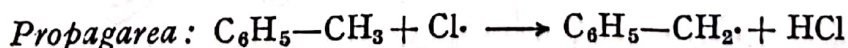
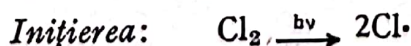


Clorurarea continuă pînă la hexaclorbenzen.

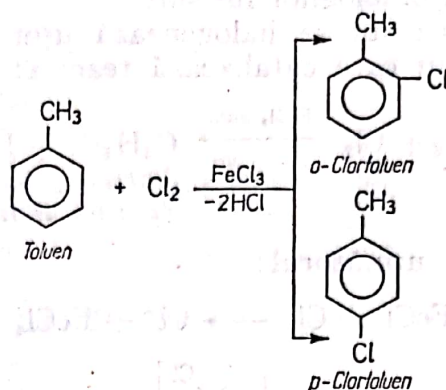
Toluenul se poate halogena în nucleu sau în catenă. La lumină și fără catalizator halogenarea are loc în catenă:



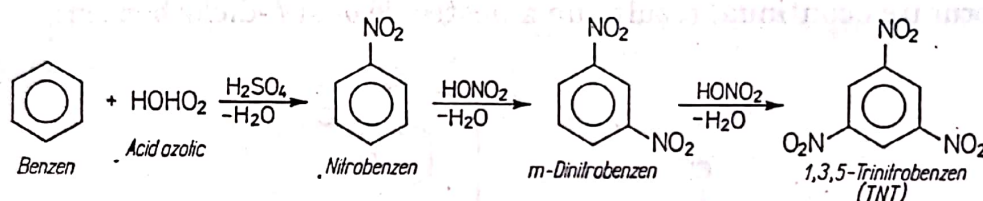
Reacția are loc după un mecanism radicalic, cu următoarele etape:



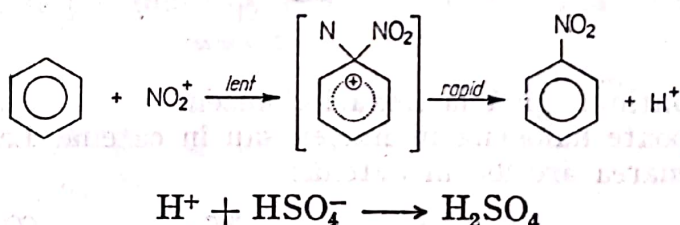
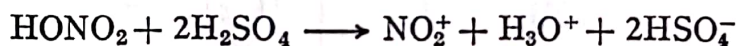
Cu catalizator și la întuneric halogenarea are loc în nucleu:



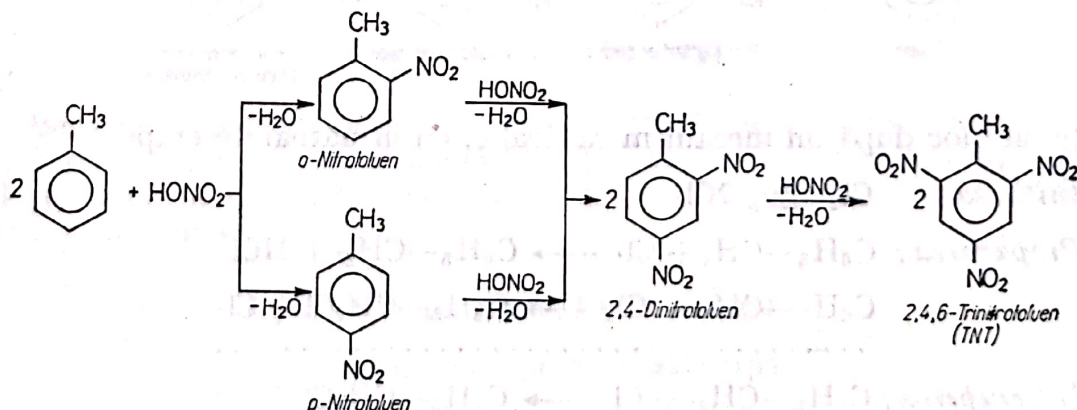
2) **Nitrarea.** Atît benzenul cît și omologii lui se nistrează ușor și rezultă nitroderivați. Benzenul se nistrează cu ajutorul amestecului sulfonitric (amestec format din acid azotic și sulfuric concentrat). La rece, se obține nitrobenzenul, iar la cald, dinitrobenzen și respectiv trinitrobenzen:



Reacția este tot o substituție electrofilă, în care acidul sulfuric este catalizator. Mecanismul reacției este:

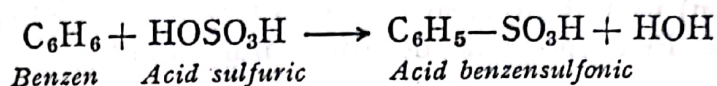


Toluenul se nistrează mai ușor decît benzenul. Reacțiile sînt următoarele:



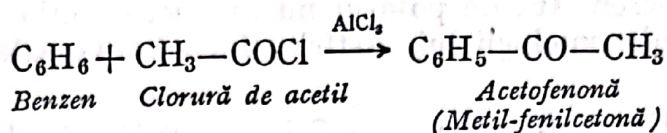
Trinitrotoluenul este un explosiv foarte puternic.

3) *Sulfonarea*. Benzenul și omologii lui reacționează cu acidul sulfuric concentrat și rezultă acizi sulfonici. De exemplu:



Acizii sulfonici hidrolizează ușor, reacția fiind reversibilă.

— *Reacția Friedel-Crafts* permite și obținerea altor compuși organici. Astfel, dacă în loc de compus halogenat se folosește o clorură acidă, se obțin cetone aromatice, de exemplu:



— *Orientarea substituenților în nucleul benzenic*. Poziția în care intră un nou substituent în reacțiile de substituție ale arenelor, depinde de natura substituentului preexistent. Unii substituenți orientează substituția în pozițiile *orto* și *para*, iar alții în pozițiile *meta*. Astfel, prin nitrarea toluenului se obține un amestec de *o*- și *p*-nitrotoluen, alături de cantități foarte mici de *m*-nitrotoluen. Dacă se nitrează nitrobenzenul rezultă meta-dinitrobenzen cu un randament de 80%.

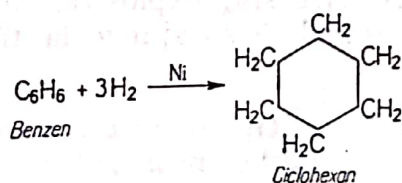
Grupele care orientează substituția în pozițiile *orto* și *para* se numesc *substituenți de ordinul I*. În această categorie intră *radicalii alchil*, *halogenii*, *hidroxilul* și *grupa amină*. Deci acești substituenți au numai legături simple.

Grupele care orientează substituția în poziția *meta* se numesc *substituenți de ordinul II*. Exemple: —NO₂; —SO₃H; —COOH; —CHO; —CN. Acești substituenți conțin legături duble sau triple la atomul legat de nucleul benzenic.

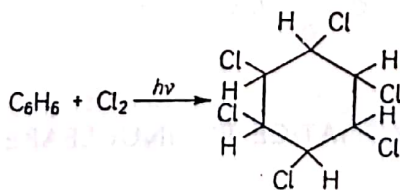
Substituenții de ordinul I, cu excepția halogenilor, măresc reactivitatea nucleului, ușurând substituția. Cei de ordinul II au efect contrar, adică micșorează reactivitatea.

4.7.3.2. REACȚII DE ADIȚIE

Prin hidrogenarea benzenului rezultă ciclohexan. Reacția are loc în prezența nichelului la 180°C.



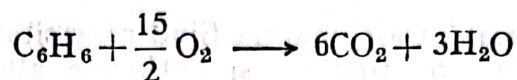
La lumină benzenul adăunează clor și rezultă hexaclorciclohexan:



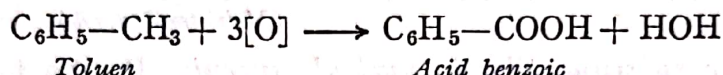
Hexaclorciclohexanul este un amestec de mai mulți stereoizomeri dintre care unul este un bun insecticid.

4.7.3.3. REACȚII DE OXIDARE

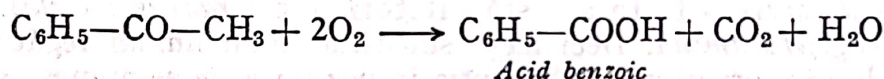
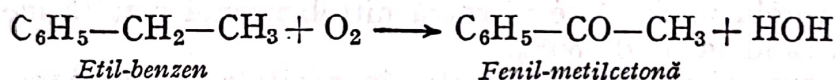
În aer (oxigen) toate hidrocarburile dacă li se dă foc ard și rezultă dioxid de carbon și apă. Benzenul arde degajând mult fum:



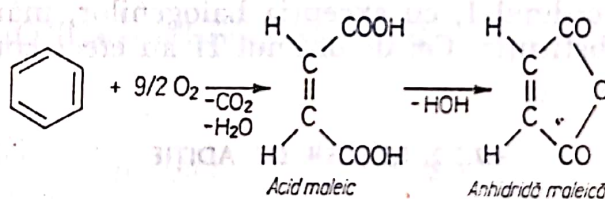
Față de agenții de oxidare nucleul benzenic este deosebit de stabil. Permanganatul sau dicromatul de potasiu nu au nici o acțiune asupra benzenului, dar pot oxida omologii lui. Astfel toluenul este oxidat până la acid benzoic:



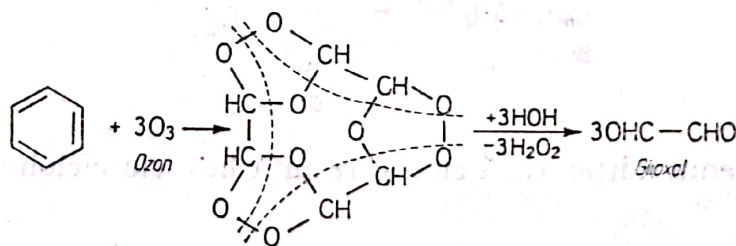
Oxidarea se poate realiza și cu aer în prezența unor catalizatori. Prin oxidarea omologilor superiori se obțin cetone, în care oxigenul intră la atomul de carbon cel mai apropiat de nucleu sau acid benzoic prin ruperea catenei:



În condiții energice, se poate oxida și nucleul benzenic. Astfel benzenul se oxidează în prezența pentaoxidului de vanadiu la 450—500°C:



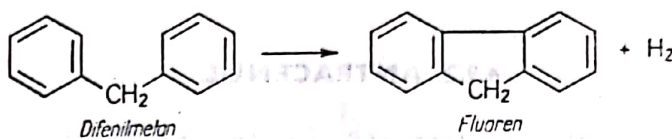
Cu ozonul, atât benzenul cât și omologii lui reacționează ușor și rezultă triozonele corespunzătoare care sînt explosive. Acestea reacționează ușor cu apa. Din benzen prin ozanoliză se ajunge la trei molecule de glioxal:



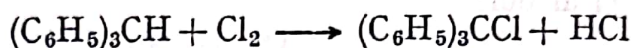
4.8. HIDROCARBURI AROMATICE POLINUCLEARE CU NUCLEE IZOLATE

Din această categorie, importanți sînt *difenilmetanul* și *trifenilmetanul*. Ei se obțin prin reacții *Friedel-Crafts* din benzen și dicloretan sau cloroform. Difenilmetanul este o substanță cristalină cu *pt* 27°C și cu miros

asemănător cu al florilor de portocal. La temperatură înaltă se dehidroge-nează și trece în fluoren:



Trifenilmetanul are hidrogenul de la grupa CH deosebit de reactiv. El se poate oxida ușor și trece în alcoolul respectiv, trifenilmetanolul. Prin clorurare se obține trifenilclormetanul:



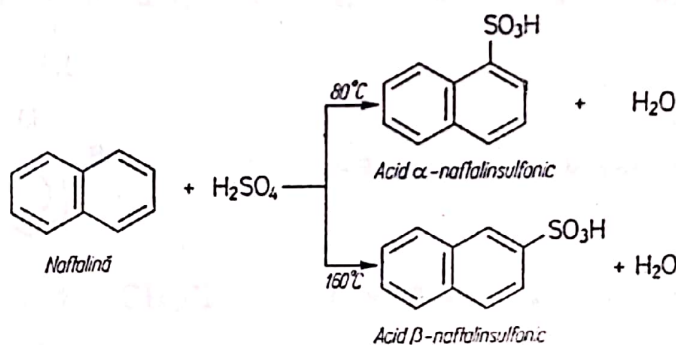
Datorită influenței radicalilor fenil, trifenilclormetanul este un compus holo-genat foarte reactiv. Acesta poate hidroliza chiar la rece sau în absența bazelor rezultând trifenilmetanolul. Radicalul trifenilmetil este un radical liber stabil care poate exista independent. De la trifenilmetan derivă o serie de coloranți ca ftaleinele, verdele malachit, aurina etc.

4.9. HIDROCARBURI AROMATICE POLINUCLEARE CONDENSATE

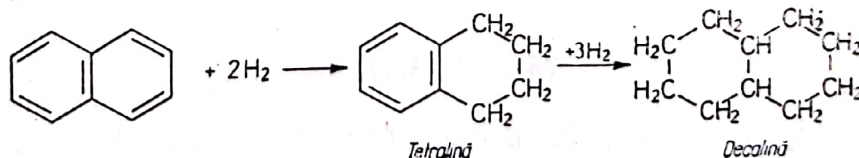
4.9.1. NAFTALINA

Naftalina este o substanță cristalină, incoloră, cu miros caracteristic. Sublimează ușor la încălzire. Se dizolvă în solvenți organici.

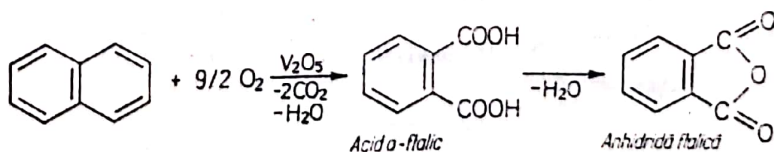
Naftalina are proprietățile chimice asemănătoare cu ale benzenului, fiind însă mult mai reactivă. Ea poate avea doi izomeri monosubstituiți α și β . De exemplu: prin reacția cu acidul sulfuric, în funcție de temperatură se poate obține acidul α -naftalinsulfonic sau β -naftalinsulfonic:



Prin nitrare se obține numai α -nitronaftalină. Naftalina dă ușor reacții de adiție. Ea poate adăuga halogeni și hidrogen. Prin hidrogenare se obține:



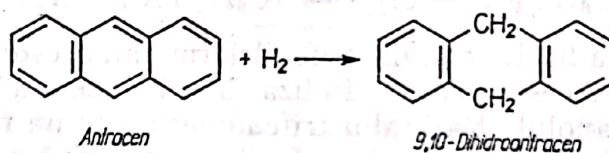
Prin oxidarea naftalinei cu aer la $550^\circ C$, rezultă acid ftalic, respectiv anhidridă ftalică



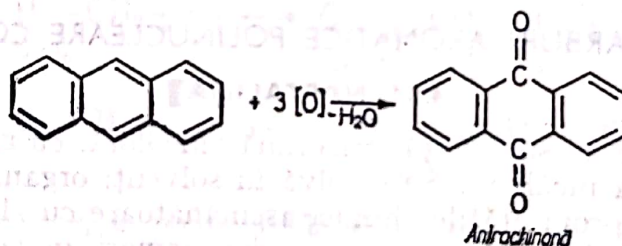
Naftalina se folosește ca insecticid contra moliiilor și în industria chimică la obținerea coloranților și a unor solvenți organici ca decalina.

4.9.2. ANTRACENUL

Antracenul are molecula formată din trei nuclee benzenice condensate liniar. Se prezintă sub formă de cristale cu *pt* 217°C, incolore cu fluorescență violetă. Caracterul chimic al antracenului este tot aromatic, dar mult mai slab ca la benzen. El dă ușor reacții de adiție. Astfel, antracenul se poate hidrogena cu sodiu și alcool:



Cu acidul cronic se oxidează ușor și se formează antrachinonă:



Antrachinona este folosită la obținerea coloranților antrachinonici.

5

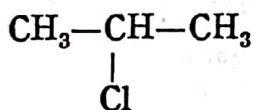
COMPUȘI HALOGENAȚI

Compușii halogenați sînt substanțe organice în care unul sau mai mulți halogeni sînt legați de un rest de hidrocarbură și au formula generală RX.

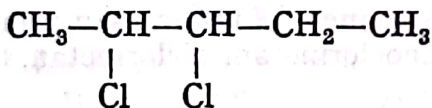
5.1. NOMENCLATURĂ

Compușii halogenați se denumesc astfel:

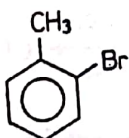
- indicînd pozițiile, numărul și natura halogenului (halogenilor) la care se adaugă numele hidrocarbunii de bază;
- indicînd halogenura (de exemplu clorură în cazul derivaților clorurați) de R (numele radicalului de care se leagă halogenul (sau halogenii). De exemplu:



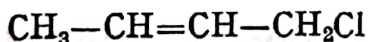
2-Clorpropan sau clorură de izopropil



2,3-Diclorpentan sau clorură de 2,3-pentilen



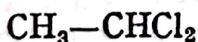
o-Bromtoluen sau bromură de o-tolil



1-Clor-2-butenă sau clorură de crotil



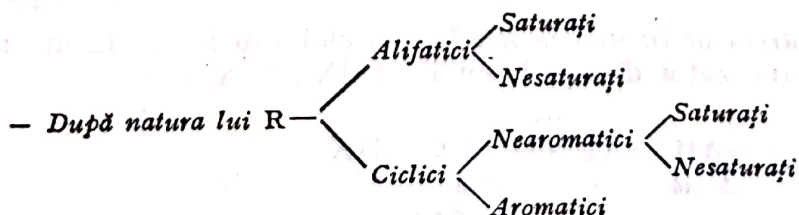
3-Clorpropenă sau clorură de alil

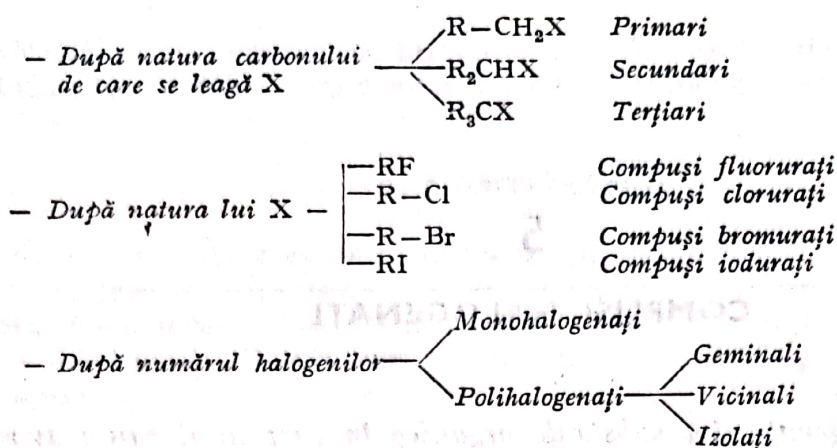


1,1-Dicloretan sau clorură de etiliden

5.2. CLASIFICARE

Compușii halogenați se clasifică după următoarele criterii:

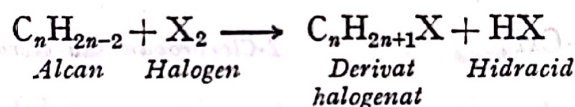




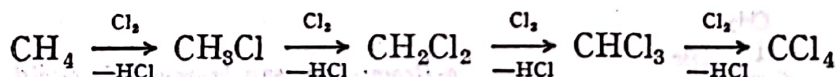
5.3. METODE DE PREPARARE

5.3.1. METODE BAZATE PE REACȚII DE SUBSTITUȚIE

1) *Halogenarea alcanilor.* Alcanii reacționează direct cu clorul și cu bromul în condiții fotochimice sau termice (300–600°C) formînd derivații halogenați corespunzători:

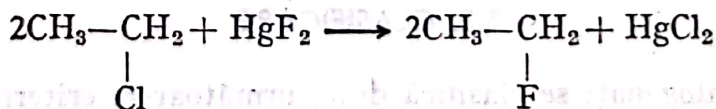


Așa de exemplu din metan și clor prin expunere la lumină sau prin încălzire la 500°C se formează un amestec de monoclorometan, diclorometan, triclorometan și tetraclorometan:

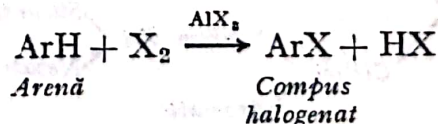


Neselectivitatea acestei reacții se datorește mecanismului radicalic (SR) (v. alcani).

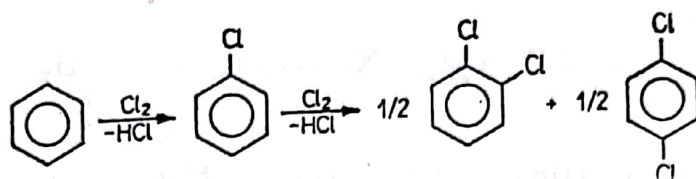
Introducerea fluorului nu se poate face direct datorită agresivității sale față de compușii organici. De aceea compușii fluorurați se obțin prin substituarea clorului sau a bromului din derivații halogenați corespunzători la tratarea cu fluoruri minerale. Astfel, fluorura de etil se obține prin tratarea clorurii de etil cu fluorură de mercur (II):



2) *Halogenarea arenelor în nucleu* are loc cu clor sau brom, la întuneric și în prezența unui catalizator de tip Lewis (AlX_3 , FeX_3 etc.):

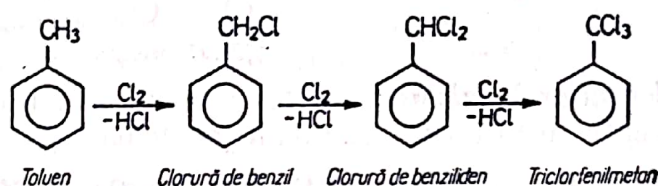


Astfel din benzen și clor la temperatura de 20—45°C în prezența clorurii de fier (III) și cu conversii moderate se obține un amestec care conține 50% monoclorbenzen și 2—8% *o*- și *p*-diclorbenzen:

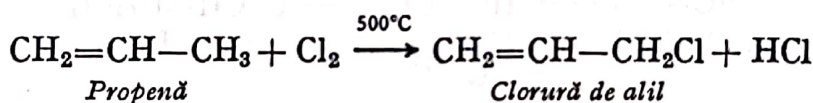
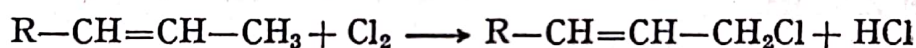


3) *Halogenarea arenelor în catena laterală* are loc termic sau fotochimic și are, ca și în cazul halogenării alcanilor, un mecanism radicalic (SR).

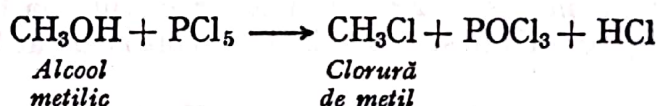
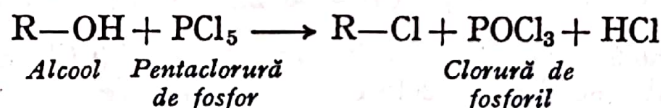
Astfel prin clorurarea toluenului la lumină se formează un amestec de clorură de benzil, clorură de benziliden și triclorfenilmetan, reacția nefiind selectivă:



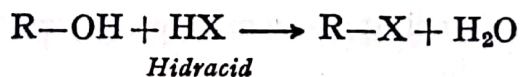
4) *Halogenarea alchenelor în poziție alilică*. Prin tratarea alchenelor cu clor la temperaturi de 300—600°C are loc substituția hidrogenului din poziție alilică cu halogen, printr-un mecanism de substituție radicalică (SR):



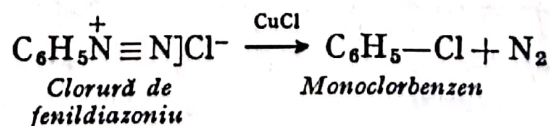
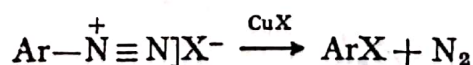
5) *La încălzirea alcoolilor cu pentahalogenură de fosfor sau hidracid* are loc substituția grupării hidroxil cu halogen:



sau

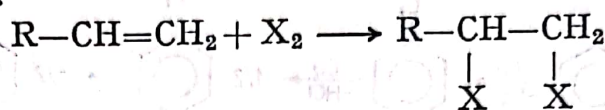


6) *Descompunerea sărurilor de diazoniu cu halogenură cuproasă* conduce la derivați halogenați aromatici:



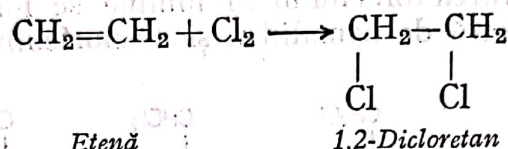
5.3.2. METODE BAZATE PE REACȚII DE ADIȚIE

1) *Adiția halogenilor la alchene.* Prin tratarea alchenelor cu clor sau brom se formează derivați dihalogenați vicinali printr-o reacție de adiție electrofilă (AE) (v. Alchene):

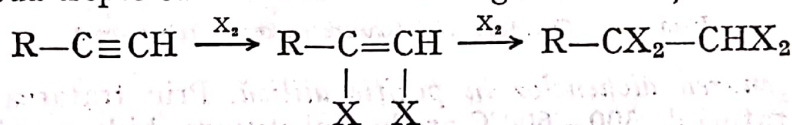


Reacția fiind exotermă ea trebuie controlată termic pentru a nu avea loc, în continuare, halogenarea prin substituție a halogenoalkanilor formați.

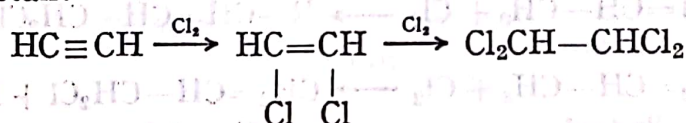
Așa de exemplu în cazul adiției clorului la etenă, temperatura nu trebuie să depășească 25°C:



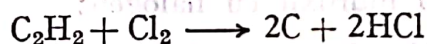
2) *Adiția halogenilor la alchine.* Adiția clorului sau bromului la alchine decurge în două trepte cu formarea de dihalogenalchene și tetrahalogenalcani:



În cazul adiției clorului la acetilenă se formează 1,2-dicloretenă și, apoi, 1,1,2,2-tetraclorețan:

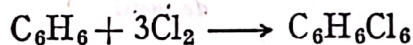


Deoarece în fază gazoasă reacția clorului cu acetilenă este violentă și poate da naștere la explozii, obținându-se acid clorhidric și cărbune,

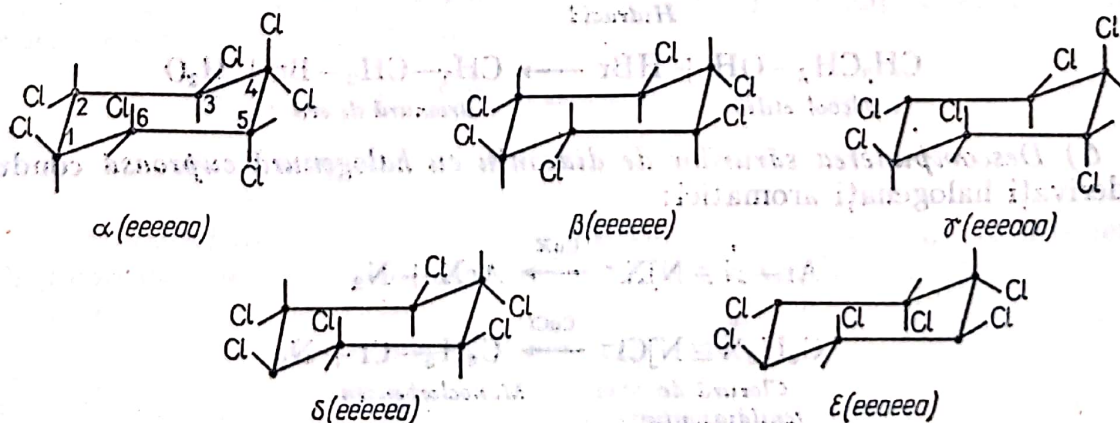


reacția se efectuează în fază lichidă, în solvenți inerti (CCl_4 sau $\text{Cl}_2\text{CH}-\text{CHCl}_2$), în care în prealabil se dizolvă cele două componente.

3) *Adiția halogenilor la benzen.* Prin adiția clorului la benzen, în condiții fotochimice, se obține un amestec de cinci stereoisomeri ai hexaclorciclohexanului ($\alpha-\epsilon$):

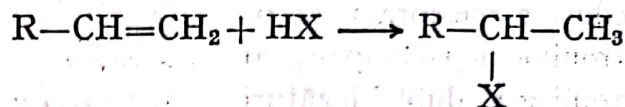


Configurația celor cinci stereoisomeri este următoarea:

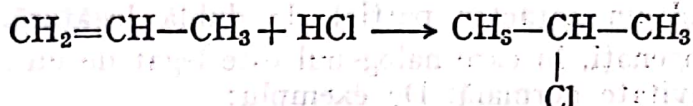


Dintre aceștia, izomerul γ este utilizat ca insecticid cunoscut sub denumirea de *lindan* (HCH).

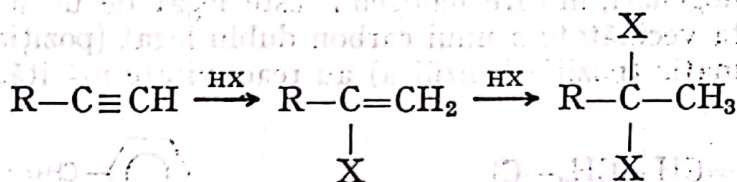
4) *Adiția hidracizilor la alchene* (HCl, HBr, HI) are loc conform regulii lui *Markovnikov* (v. Alchene) cu formarea de derivați monohalogenati saturați:



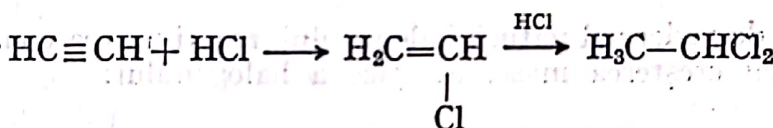
Astfel în cazul adiției acidului clorhidric la propenă se obține 2-clorpropanul sau clorura de izopropil



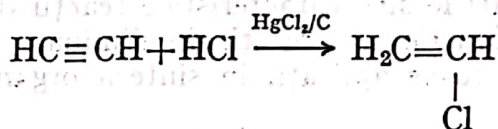
5) *Adiția hidracizilor la alchine* decurge în condiții variate, conducând la monohalogenalchene sau la dihalogenalceni geminali:



În cazul adiției acidului clorhidric la acetilenă se formează clorura de vinil sau clorura de etiliden în funcție de condițiile de lucru:



Obținerea pe această cale a clorurii de vinil la scară industrială decurge la 120–170°C, în prezența catalizatorului de clorură de mercur (II) depusă pe cărbune activ:



5.4. PROPRIETĂȚI FIZICE

Compușii halogenați apar în toate stările de agregare, majoritatea fiind lichizi. Sînt insolubili în apă, solubili în solvenți organici (hidrocarburi, alcooli, eteri). Densitatea și punctul de fierbere sînt întotdeauna mai mari decît ale hidrocarburii corespunzătoare. Densitatea compușilor bromurați și iodurați este, în general, mai mare decît a apei, iar a celor monoclorurați mai mică.

Compușii halogenați alifatici au miros dulceag și proprietăți narcotice.

5.5. PROPRIETĂȚI CHIMICE

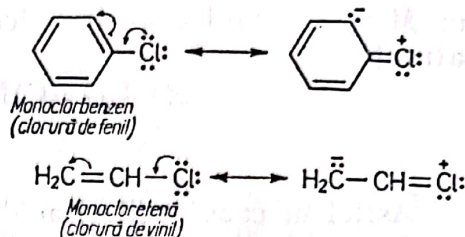
Reactivitatea compușilor halogenați depinde atît de natura radicalului organic cît și de natura halogenului.

Astfel din punct de vedere al naturii radicalului organic, compușii halogenați în care halogenul este legat de un carbon dublu legat sau de un nucleu aromatic au reactivitatea redusă.

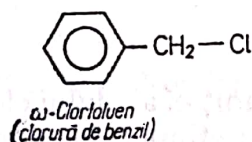
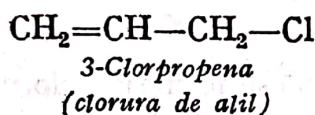
De exemplu: $\longrightarrow$

Reactivitatea redusă a acestora se datorește conjugării electronilor neparticipanți ai halogenului cu electronii π ai dublei legături sau ai nucleului aromatic, fapt care face ca legătura carbon-halogen să devină mai puternică, prezentînd un caracter parțial de dublă legătură.

Derivații halogenați, în care halogenul este legat de un atom de carbon saturat, au reactivitate normală. De exemplu:



Compușii halogenați, în care halogenul este legat de un atom de carbon situat în imediata vecinătate a unui carbon dublu legat (poziție alilică) sau a unui nucleu aromatic (poziție benzilică) au reactivitate mărită. De exemplu:



Din punct de vedere al naturii halogenului, reactivitatea compușilor halogenați crește cu creșterea masei atomice a halogenului:

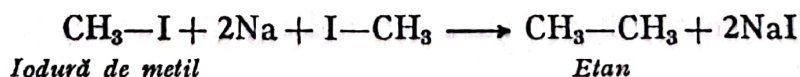
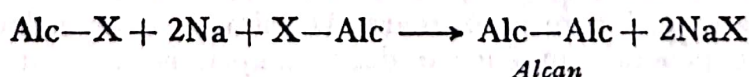


deci cei mai reactivi sînt compușii iodurați.

Compușilor halogenați le sînt caracteristice reacții de substituție a halogenului cu alte grupări funcționale, reacții de eliminare și de inserție, reacții datorită cărora au numeroase aplicații în sinteza organică.

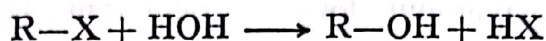
5.5.1. REACȚII DE SUBSTITUȚIE

1) *Sinteza Würtz*, care constă în încălzirea derivaților halogenați cu sodiu metalic, conduce la alcani cu număr dublu de atomi de carbon față de compusul halogenat inițial:



2) *La hidroliza compușilor halogenați cu soluții apoase de hidroxizi alcalini* are loc substituția halogenului cu gruparea hidroxil, obținîndu-se alcooli poliolii, aldehide, cetone sau acizi carboxilici, în funcție de numărul halogenilor și pozițiile lor (geminale, vicinale sau izolate).

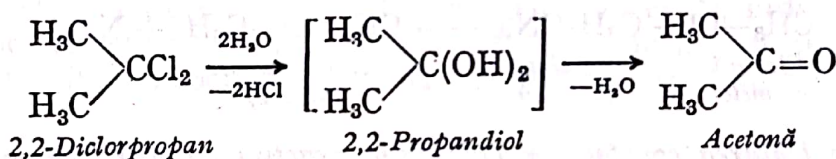
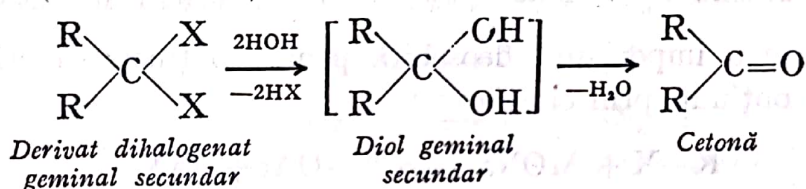
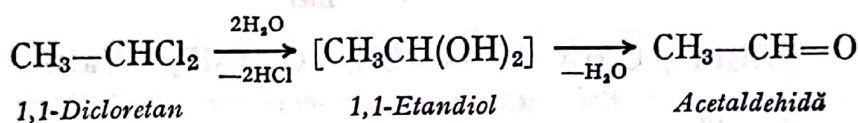
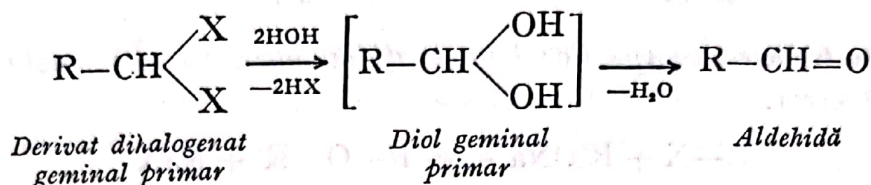
— Prin hidroliza compuşilor monohalogenafi se obţin alcooli:



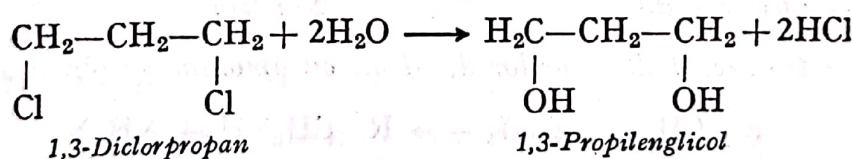
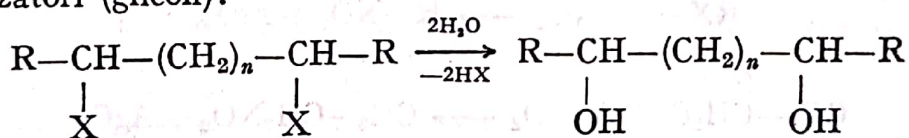
Bromură de etil

Alcool etilic

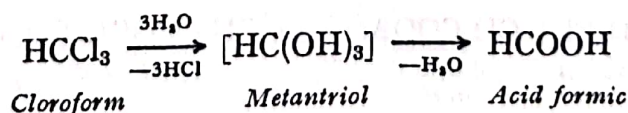
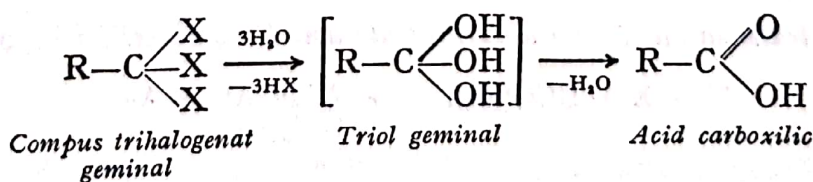
— Compuşii dihalogenafi geminali primari şi secundari prin hidroliză formează dioli geminali, instabili, care elimină o moleculă de apă, transformându-se în aldehyde respectiv cetone:



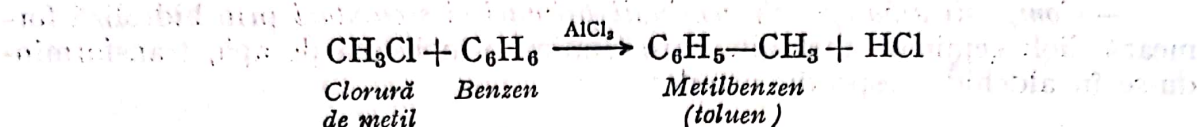
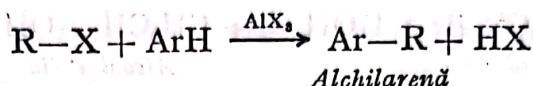
— Compuşii dihalogenafi vicinali sau izolați formează prin hidroliză dioli corespunzători (glicoli):



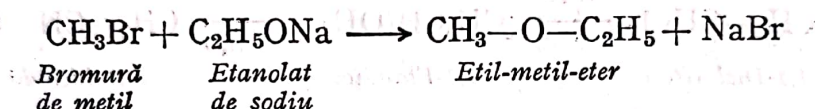
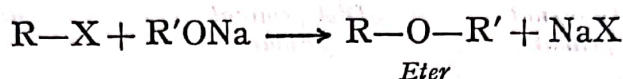
— Prin hidroliza compuşilor trihalogenafi geminali se formează trioli geminali, instabili, care elimină o moleculă de apă transformându-se în acizi carboxilici:



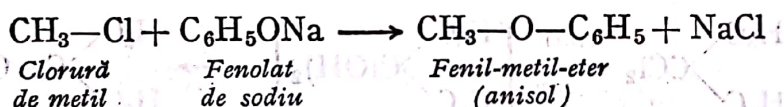
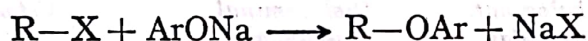
3) Compușii halogenați reacționează cu hidrocarburile aromatice, în prezența halogenurii de aluminiu, formând alchilarene (alchilarea Friedel-Crafts):



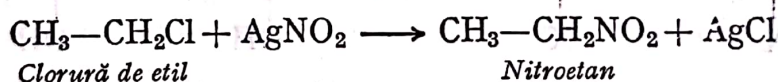
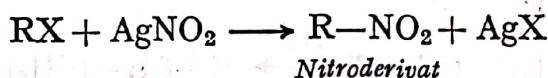
4) Prin tratarea compușilor halogenați cu alcoolați sau fenolați de sodiu se formează eteri:



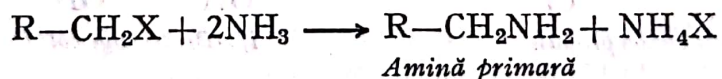
Reacția are o importanță deosebită pentru obținerea eterilor fenolici, ei neputând fi obținuți prin eterificare:



5) Prin tratarea compușilor halogenați reactivi cu nitrit de argint se formează nitroderivați:

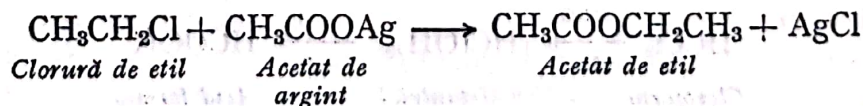
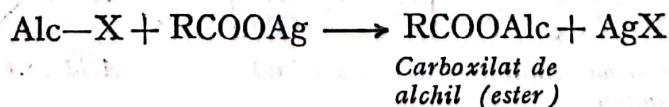


6) Prin tratarea halogenurilor de alchil cu amoniac se obțin amine:



De fapt se obține un amestec de amine, reacția fiind cunoscută sub denumirea de sinteza Hofmann (v. amine).

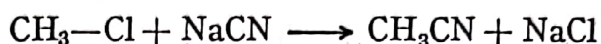
7) Prin tratarea cu săruri de argint ale acizilor carboxilici se obțin esteri:



8) Prin tratarea compușilor halogenați reactivi cu cianuri alcaline se obțin nitrili:



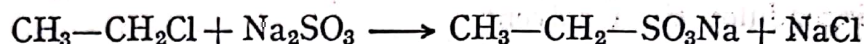
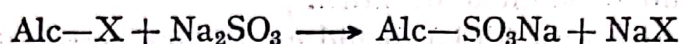
Nitril alifatic



Clorură de metil

Acetonitril

9) Prin tratarea compușilor halogenați alifatici cu sulfat de sodiu se obțin săruri de sodiu ale acizilor sulfonici:

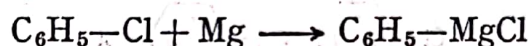
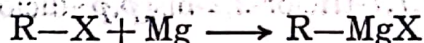


Clorură de etil

Etansulfonat de sodiu

5.5.2. REACȚII DE INSERȚIE

Prin tratarea compușilor halogenați cu magneziu, în mediu de eter anhidru, se obțin compuși organomagnezieni (reactivi Grignard)



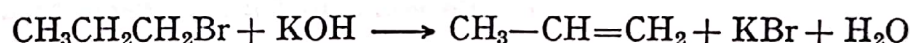
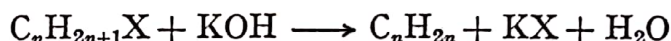
Clorbenzen

Clorură de fenilmagneziu

La această reacție participă toți compușii halogenați, indiferent de reactivitatea lor. Reactivii Grignard, astfel obținuți, sînt intermediari în obținerea alcanilor, alcoolilor (secundari și terțiari) și a acizilor carboxilici.

5.5.3. REACȚII DE ELIMINARE

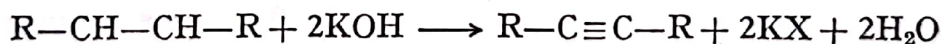
— Prin încălzirea halogenurilor de alchil cu soluții alcoolice de alcalii are loc eliminarea de hidracid (dehidrohalogenarea) cu formarea de alchene:



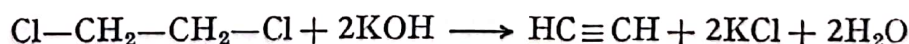
Bromură de propil

Propenă

— În condiții similare din halogenuri de alchilen se obțin alchine:



Alchină



Clorură de etilen

Acetilenă

5.6. REPREZENTANȚI

Clorura de metil (CH_3Cl), gaz cu $T_f -23,7^\circ\text{C}$, este utilizată ca agent frigorific, agent de metilare și ca anestezic local.

Cloroformul (CHCl_3), lichid cu miros plăcut, cu $T_f 61^\circ\text{C}$. În aer se autoxi-dează formînd cantități mici de fosgen. Se poate conserva prin adăugare de

alcool etilic (1%). Este întrebuințat ca narcotic și ca solvent pentru grăsimi, rășini, sulf etc.

Diclorodifluormetanul, freon 12 pan frigen (CCl_2F_2), gaz cu $T_f -28^\circ\text{C}$, este un important agent frigorific. Este folosit și la prepararea aerosolilor cosmetici de tip *Spray*.

Iodoformul (CHI_3), cristale galbene cu $T_t 119^\circ\text{C}$. Este întrebuințat în medicină ca antiseptic.

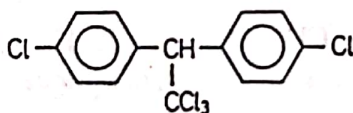
Clorura de etil ($\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$), lichid cu $T_f 12,2^\circ\text{C}$, foarte inflamabil. Este utilizat la obținerea tetraetil-plumbului (antidetonaant), ca agent de etilare și ca anestezic local sub denumirea de *kelen*.

Tetraclorura de carbon (CCl_4), lichid cu $T_f 76^\circ\text{C}$, este utilizat ca agent de stingere a incendiilor și ca solvent.

Clorura de vinil ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl}$), gaz cu $T_f -13,9^\circ\text{C}$, este întrebuințată la obținerea policlorurii de vinil.

Tetrafluoretena ($\text{F}_2\text{C}=\text{CF}_2$), gaz cu $T_f -78,4^\circ\text{C}$, este utilizată pentru obținerea politetrafluoretenei (teflonului) — polimer cu mare rezistență termică și inerție chimică deosebită.

Monoclorbenzenul ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$), lichid cu $T_f 132^\circ\text{C}$, se folosește la prepararea insecticidului DDT sau 1,1,1-triclor-2,2-bis(*p,p'*-diclorfenil) etan



și în industria coloranților.

COMPUȘI HIDROXILICI

6.1. ALCOOLI

Alcoolii sînt hidroxiderivați în care gruparea hidroxil se leagă de un carbon saturat (sp^3) și au formula generală $R-OH$.

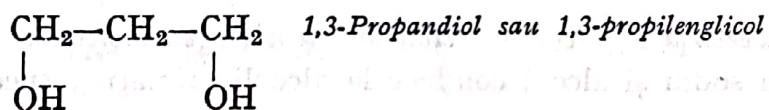
6.1.1. NOMENCLATURĂ

Alcoolii se denumesc astfel:

Se indică pozițiile grupelor OH , numele hidrocarburii de bază, afix de multiplicare corespunzător numărului de grupări OH și sufix *ol*.

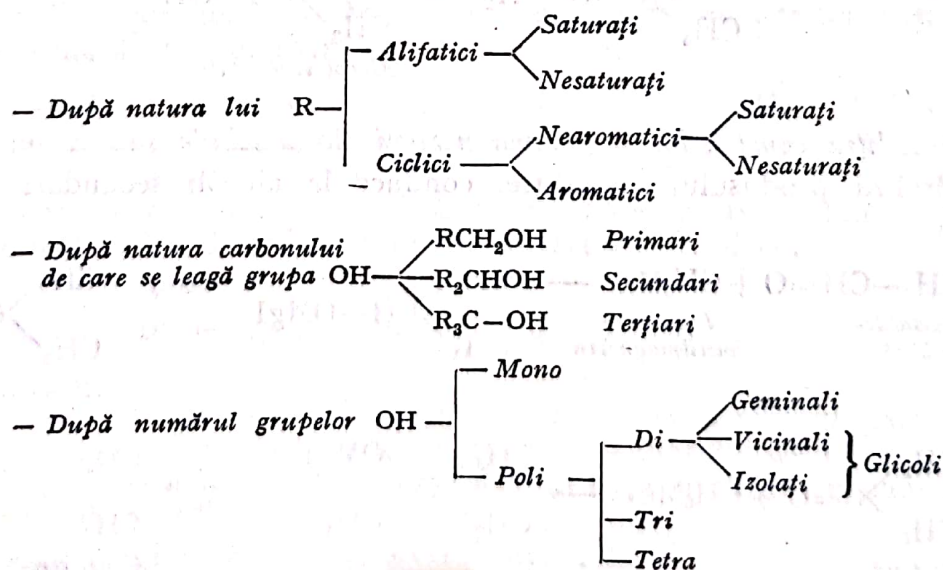
Pentru compușii monohidroxilici se indică: alcool, numele radicalului (R) și sufixul *ic*.

În cazul diolilor (vicinali și izolați) se indică pozițiile grupelor OH , numele radicalului și sufixul *glicol*. De exemplu:



6.1.2. CLASIFICARE

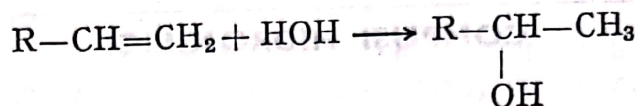
Alcoolii se clasifică după următoarele criterii:



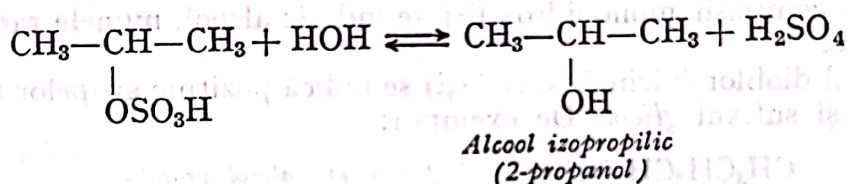
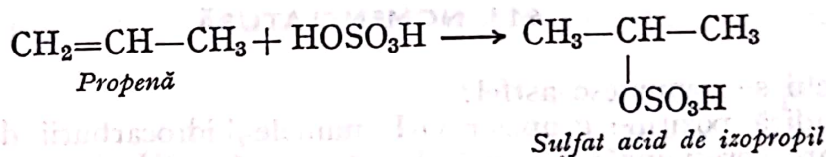
6.1.3. METODE DE PREPARARE

6.1.3.1. METODE DE PREPARARE PRIN REACȚII DE ADIȚIE

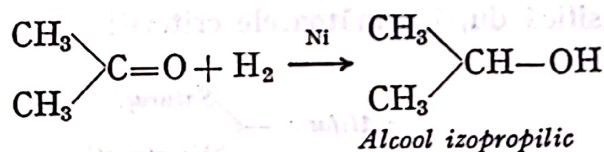
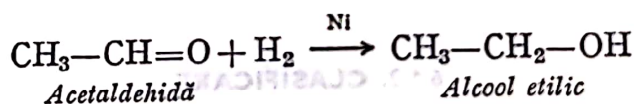
1) Prin adiția apei la alchene se obțin alcooli, adiția avînd loc analog regulii Markovnikov:



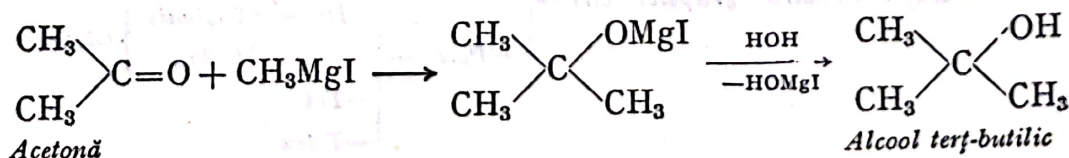
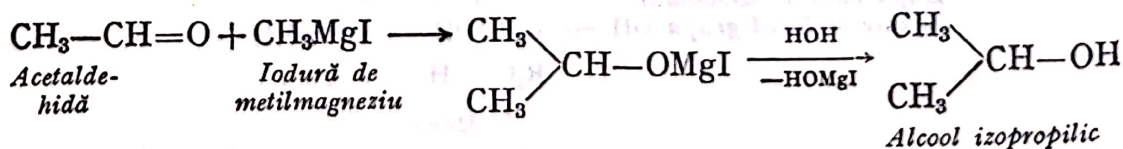
De fapt formarea alcoolului nu are loc ca urmare a adiției apei la alchenă. Reacția decurge prin încălzirea la 150–200°C a amestecului de alchenă și acid sulfuric diluat. În aceste condiții are loc adiția acidului sulfuric la alchenă cu formarea unui ester anorganic care, apoi, este hidrolizat de apă la alcool:



2) Reducerea aldehydelor și cetonelor cu hidrogen molecular în prezență de nichel sau cu sodiu și alcool conduce la alcooli primari, respectiv secundari:

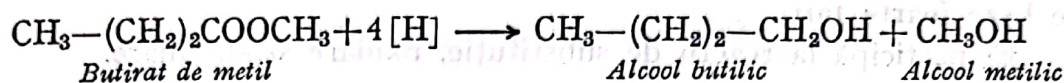
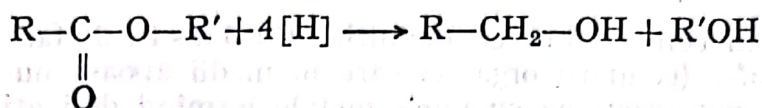


3) Adiția compușilor organomagnezieni la aldehide sau cetone, urmată de hidroliza produsului de adiție, conduce la alcooli secundari respectiv terțiari:





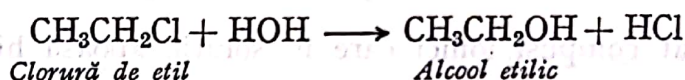
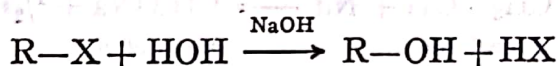
4) Prin reducerea esterilor, de exemplu cu sodiu și alcool se obțin alcooli:



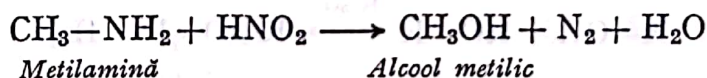
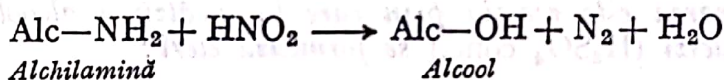
Pe această cale din grăsimi se obțin alcooli grași, intermediari în sinteza combinațiilor cu proprietăți tensioactive.

6.1.3.2. METODE BAZATE PE REACȚII DE SUBSTITUȚIE

1) Hidroliza derivaților monohalogenati. Prin încălzirea derivaților monohalogenati cu soluții apoase ale bazelor tari se formează alcoolii corespunzători:



2) Aminele primare alifatice tratate cu acid azotos se transformă în alcooli cu degajare de azot:

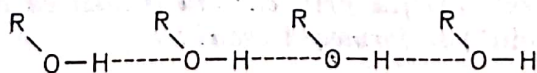


6.1.4. PROPRIETĂȚI FIZICE

Alcoolii sînt substanțe lichide sau solide. Au densitatea mai mică decît a apei, dar mai mare decît a hidrocarburilor corespunzătoare. Au puncte de fierbere și de topire anormal de ridicate, comparativ cu alți compuși cu greutate moleculară asemănătoare.

	CH_3-CH_3	CH_3-Cl	CH_3-OH	CH_3-NH_2	CH_3-SH
<i>T_f</i>	-88,6°C	-23,7°C	+64,7°C	-6,7°C	+6°C

Această comportare se explică prin existența asociațiilor moleculare datorate legăturilor de hidrogen dintre moleculele de alcool



Termenii inferiori (C_1-C_3) sînt miscibili cu apa în orice proporție. Solubilitatea în apă a alcoolilor scade cu creșterea numărului de atomi de carbon din moleculă (cei superiori fiind insolubili în apă) și crește cu numărul grupelor hidroxil.

Alcoolii inferiori sînt buni solvenți organici.

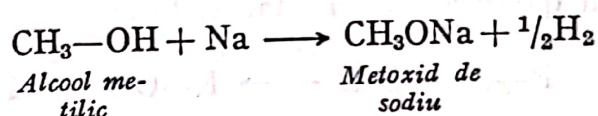
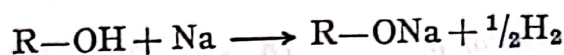
6.1.5. PROPRIETĂȚI CHIMICE

Alcoolii în concordanță cu definiția Brönsted fac parte din categoria *subacizilor* (compuși organici care în medii apoase nu prezintă nici o ionizare, dar pot reacționa cu unele metale formând derivați cu comportare de baze foarte tari).

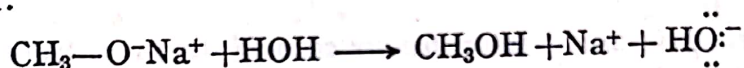
Ei participă la reacții de substituție, oxidare și eliminare.

6.1.5.1. REACȚII DE SUBSTITUȚIE

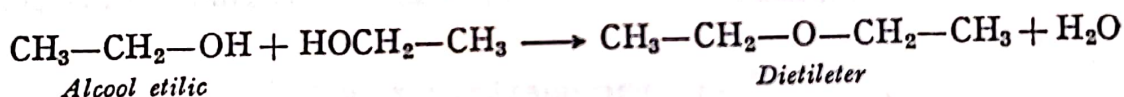
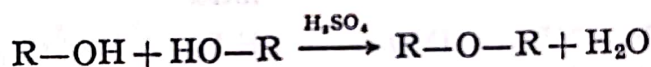
1) Alcoolii reacționează cu metalele alcaline, alcalino-pământoase și aluminiiu, formând alcoolați (alcoxizi) și hidrogen:



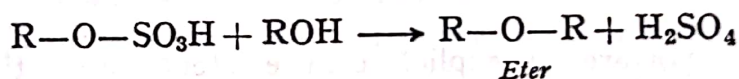
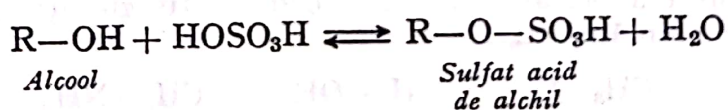
Alcoxizii sînt compuși ionici care în soluție apoasă hidrolizează, regenerînd alcoolul:



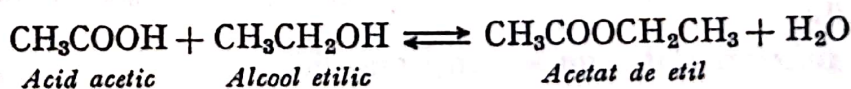
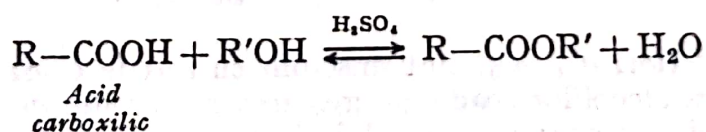
2) Eterificarea este reacția prin care la încălzirea alcoolilor în prezența catalizatorilor acizi (H_2SO_4 conc.) se formează eteri:



De fapt alcoolul reacționează cu acidul sulfuric formînd un ester anorganic (sulfat acid de alchil) care, apoi, reacționează cu o altă moleculă de alcool dînd eterul și regenerînd catalizatorul:

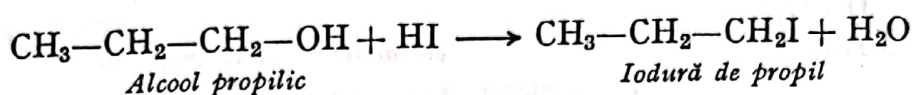


3) Esterificarea este reacția prin care la încălzirea alcoolilor cu acizi carboxilici (în cataliză acidă) se formează esterii:

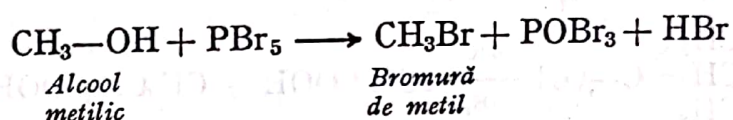
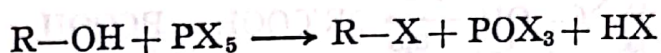


Mecanismul acestei reacții este de substituție nucleofilă dimoleculară (SN_2) (v. Esteri).

4) Prin încălzirea alcoolilor cu exces de hidracizi (HCl, HBr, HI) sau pentahalogenură de fosfor are loc substituția grupării hidroxil cu halogen cu formarea derivaților halogenați:

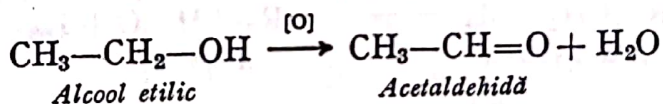
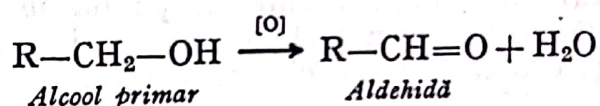


sau

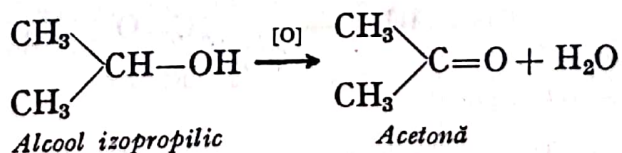
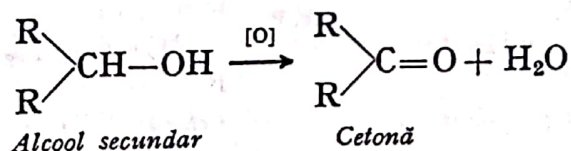


6.1.5.2. REACȚII DE OXIDARE

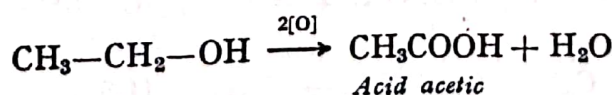
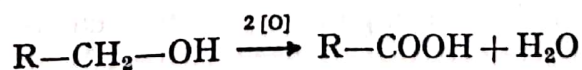
1) *Oxidarea blîndă*. Prin oxidarea alcoolilor primari cu dicromat de potasiu și acid sulfuric se obțin aldehyde:



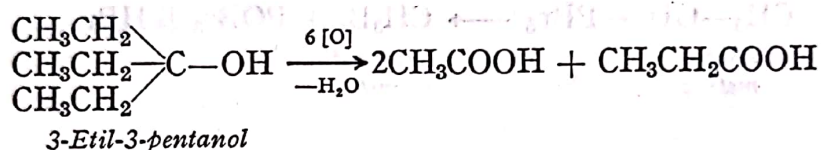
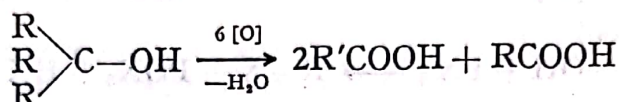
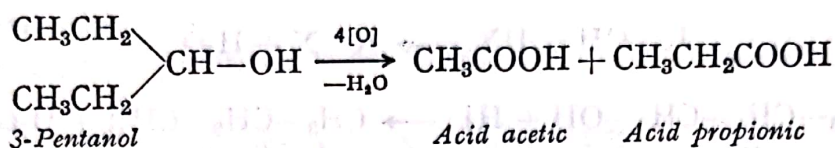
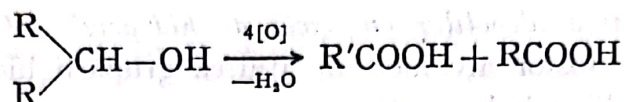
În aceste condiții din alcoolii secundari se obțin cetone:



2) *Oxidarea energetică*. Prin oxidarea alcoolilor primari cu oxidanți mai energici (de exemplu $KMnO_4$) se obțin acizii carboxilici corespunzători:

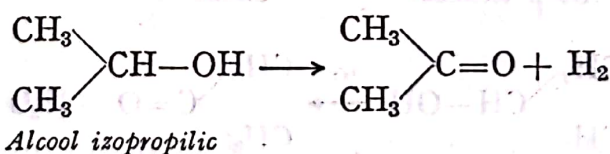
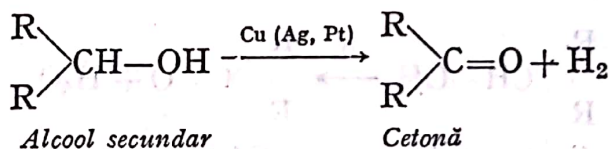
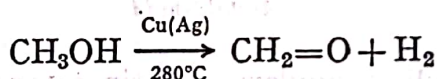
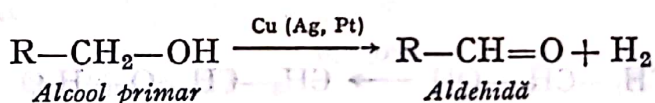


În aceste condiții din alcoolii secundari și terțiari se obțin amestecuri de acizi carboxilici cu catenă mai mică decât a alcoolilor inițiali:



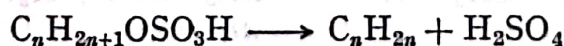
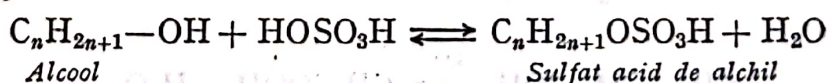
6.1.5.3. REACȚII DE ELIMINARE

1) *Dehidrogenarea*. Prin trecerea vaporilor de alcool (primar sau secundar) peste un catalizator de cupru, argint sau platină în stare fin divizată, se elimină o moleculă de hidrogen (dehidrogenare) și se formează aldehydă (din alcool primar) și cetonă (din alcool secundar):



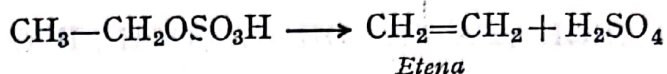
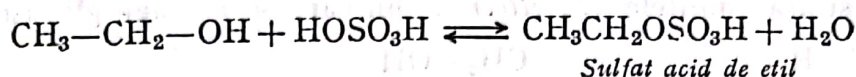
2) *Deshidratarea*. Prin eliminarea de apă din alcooli (deshidratarea alcoolilor) se formează alchene. Procesul poate decurge în două moduri:

— prin încălzirea alcoolului, în prezență de acid sulfuric concentrat, la 150–200°C. În acest caz are loc esterificarea alcoolului cu formarea sulfatului acid de alchil, urmată de descompunerea acestuia cu formare de alchenă și acid sulfuric





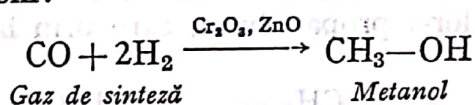
De exemplu:



— prin trecerea vaporilor de alcool peste un catalizator de trioxid de aluminiu la 350°C.

6.1.6. REPREZENTANȚI

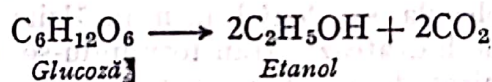
Alcoolul metilic (CH_3OH) se fabrică prin distilarea uscată a lemnului și mai ales din „gazul de sinteză” la 350°C și 250 atm în prezența unui catalizator de oxizi de zinc și crom:



Metanolul este un lichid incolor cu T_f 64,7°C. El arde foarte ușor, motiv pentru care este folosit drept combustibil, avînd putere calorică ridicată (7 000 kcal/kg). Este folosit ca solvent (pentru grăsimi, lacuri, vopsele, rășini etc.), la obținerea formaldehidei, a unor coloranți, mase plastice etc.

Este foarte toxic. Consumat în cantități mici provoacă orbirea, iar în cantități mari moartea (doza letală este de 0,15 g/kg corp).

Alcoolul etilic ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{—OH}$) se obține industrial din acetilenă sau etena conținută în gazele de cracare, sau prin fermentația zaharurilor sub acțiunea unui microorganism (*Saccharomyces cerevisiae*) conform reacției:



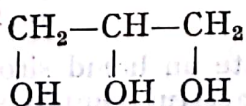
În urma fermentației se obține o soluție apoasă, care conține 12—18% etanol. După distilare se obține un alcool de concentrație 94—96%. Separarea totală a etanolului de apă nu poate fi realizată prin distilare, de aceea etanolul absolut (alcool 100%) se obține prin tratarea alcoolului (95%) cu oxid de calciu (care se combină cu apa) urmată de distilare.

Etanolul este un lichid incolor cu miros caracteristic, gust arzător și T_f 78,3°C. Este folosit ca solvent (pentru lacuri, vopsele), la fabricarea coloranților, medicamentelor, explozivilor sau a cauciucului sintetic. De asemenea este utilizat ca și carburant pentru avioane cu reacție (în amestec cu benzina).

6.2. POLIOLII

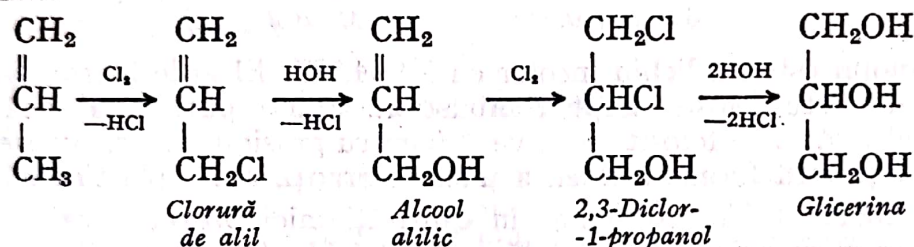
Poliolii sau polialcoolii sînt compuși hidroxilici, care conțin mai multe grupări hidroxilice în moleculă.

Dintre aceștia o importanță deosebită prezintă 1,2,3-propantriolul sau glicerina:

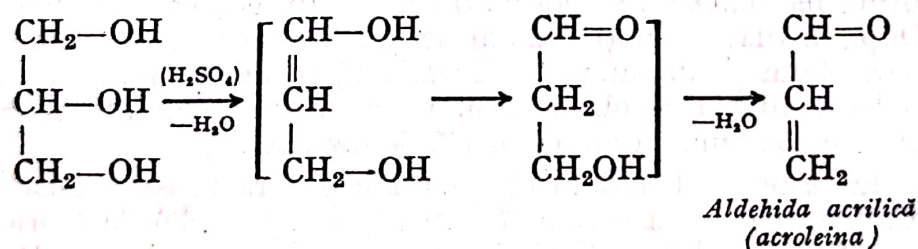


$$\begin{array}{c}
 \text{CH}_2\text{—OOC—R}' \\
 | \\
 \text{CH—OOC—R}'' \\
 | \\
 \text{CH}_2\text{—OOC—R}''' \\
 \text{Grăsimi}
 \end{array}
 + 3\text{HOH} \rightleftharpoons
 \begin{array}{c}
 \text{CH}_2\text{—OH} \\
 | \\
 \text{CH—OH} \\
 | \\
 \text{CH}_2\text{—OH} \\
 \text{Glicerina}
 \end{array}
 + \text{R}'\text{COOH} + \text{R}''\text{COOH} + \text{R}'''\text{COOH}
 \begin{array}{c}
 \text{Acizi grași}
 \end{array}$$

Prin clorurarea propenei cu clor la 500°C are loc substituția în poziție alilică cu formarea clorurii de alil, care prin hidroliză este transformată în alcool alilic. Aditia clorului la dubla legătură a acestui alcool nesaturat conduce la formarea 2,3-diclor-1-propanolului, care prin hidroliză se transformă în glicerină:



Proprietățile chimice ale glicerinei sînt determinate de prezența celor trei grupări hidroxil în molecula sa. Astfel prin încălzire, în prezența acidului sulfuric, glicerina se deshidratează transformîndu-se într-o aldehydă nesaturată (acroleina), cu miros de grăsime arsă:


$$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{—OH} \\ | \\ \text{CH—OH} + 3\text{HONO}_2 \longrightarrow \\ | \\ \text{CH}_2\text{—OH} \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{—ONO}_2 \\ | \\ \text{CH—ONO}_2 + 3\text{H}_2\text{O} \\ | \\ \text{CH}_2\text{—ONO}_2 \end{array}$$

*Trinitratul
de glicerină*

80

culei sale. Cea mai mică intervenție exterioară (loviri, zdruncinături) determină reacția de descompunere care eliberează cantități mari de gaze:



Prin îmbibarea trinitratului de glicerină în substanțe absorbante (*kieselgur*) se obține *dinamita*, care este rezistentă la lovire și nu explodează decât prin amorsare cu o capsă de fulminat de mercur.

Explozia trinitratului de glicerină este o ardere a carbonului și hidrogenului cu ajutorul oxigenului conținut în moleculă, reacție puternic exotermă, care face ca gazele obținute prin oxidare să sufere o dilatare puternică și bruscă.

Glicerina se utilizează în farmacie, cosmetică, obținerea dinamitei, industria pielăriei și ca anticongelant în apele de răcire ale radiatoarelor de la automobile.

6.3. FENOLI

Fenolii sînt hidroxiderivați în care gruparea OH se leagă de un nucleu aromatic și au formula generală $\text{Ar}-\text{OH}$.

6.3.1. NOMENCLATURĂ

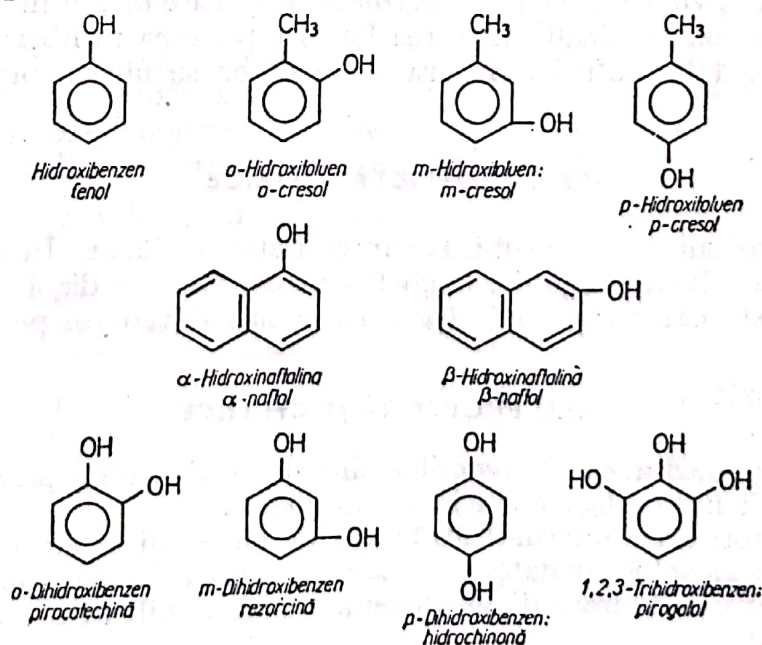
Fenolii se denumesc indicînd pozițiile și numărul grupelor hidroxil, prefix *hidroxi* și numele hidrocarburii de bază sau prin denumirea uzuală.

6.3.2. CLASIFICARE

Fenolii se clasifică după următoarele criterii:

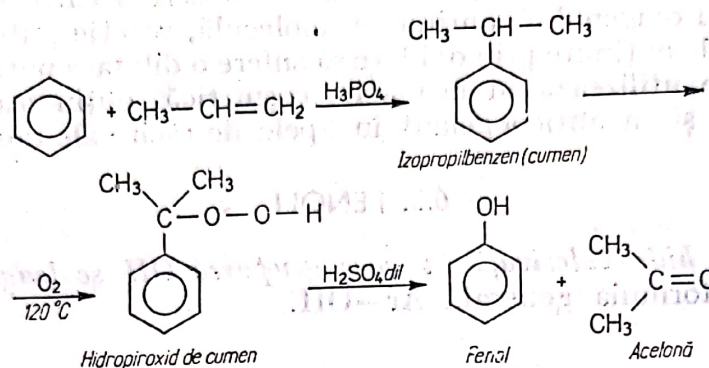
- După natura arenei de bază
 - Fenoli ai benzenului
 - Fenoli ai naftalinei etc.
- După numărul grupelor OH
 - Monofenoli
 - Polifenoli

De exemplu:

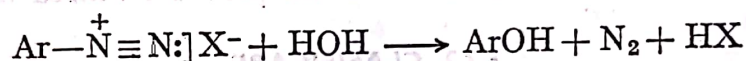


6.3.3. METODE DE PREPARARE

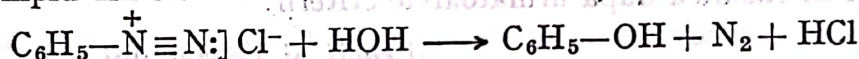
1) *Metoda petrochimică*, care utilizează propena din gazele de cracare. Această metodă constă în *alchilarea benzenului* cu propenă, în prezență de acid fosforic. Izopropilbenzenul (cumenul), astfel obținut, se oxidează cu oxigen molecular la 120°C, transformându-se în hidroperoxid de cumen, care apoi este descompus cu acid sulfuric diluat. Se obțin astfel fenolul și acetona:



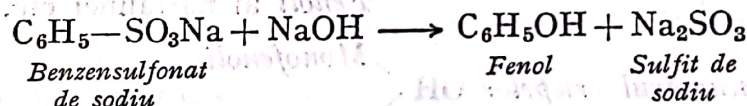
2) *Prin descompunerea la încălzire a soluțiilor apoase ale sărurilor de diazoniu* se degajă azot și se obțin fenoli:



De exemplu din clorură de fenildiazoniu se obține fenolul:



3) *Topirea alcalină a sărurilor de sodiu ale acizilor sulfonici*:



4) Fenolii se mai pot obține din fracțiunea 170—230°C (ulei mediu) obținută la distilarea fracționată a gudronului de cărbune, prin transformarea fenolilor în fenoxizi cu alcalii, filtrarea lor și repunerea în libertate a fenolilor prin tratare cu acid sulfuric. Separarea fenolilor se face apoi prin distilare fracționată.

6.3.4. PROPRIETĂȚI FIZICE

Fenolii sînt substanțe cu miros caracteristic neplăcut. În apă sînt puțin solubili, dar în solvenți organici (alcool, benzen, eter) se dizolvă ușor.

Fenolul este caustic și toxic (produce arsuri dureroase pe piele).

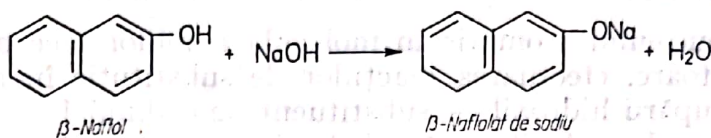
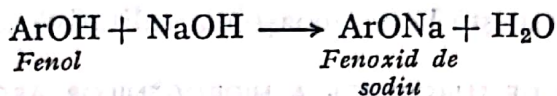
6.3.5. PROPRIETĂȚI CHIMICE

Proprietățile chimice ale fenolilor sînt determinate de prezența în moleculă a grupării hidroxil și a nucleului aromatic.

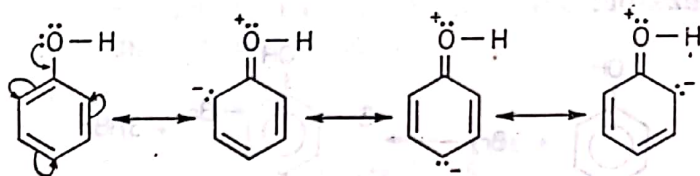
Astfel datorită caracterului atrăgător de electroni al arilului, fenolii sînt mai acizi decât alcoolii, iar datorită prezenței grupării OH pe nucleul aromatic acesta este activat, hidrogenii săi devenind mai mobili în reacțiile de substituție electrofilă.

6.3.5.1. REACȚII DE SUBSTITUȚIE ALE HIDROGENULUI GRUPĂRII HIDROXILICE

1) *Aciditatea fenolilor.* Fenolii formează cu metale alcaline și cu hidroxizi alcalini săruri numite fenoxizi (fenolați) alcalini:

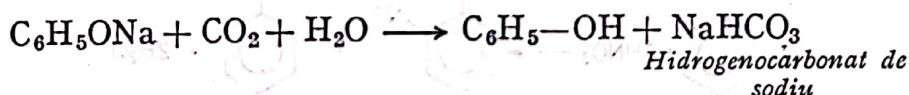
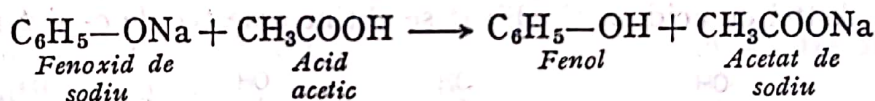


Faptul că formarea alcoolaților de sodiu are loc doar prin tratarea alcoolilor cu sodiu și nu și cu hidroxid de sodiu, se datorește caracterului acid mai pronunțat al fenolilor decât al alcoolilor. Caracterul mai acid al fenolilor se datorește conjugării electronilor neparticipanți ai oxigenului grupei hidroxil cu electronii π ai nucleului aromatic

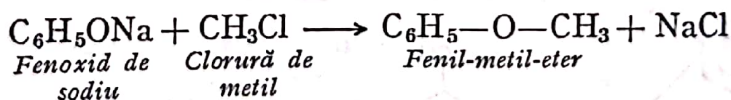
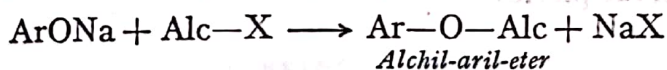


Rezultatul acestui efect electronic ($+E$ al grupei OH) constă în întărirea legăturii nucleului aromatic cu oxigenul și scăderea capacității oxigenului de a lega hidrogenul și, deci, accentuarea caracterului acid.

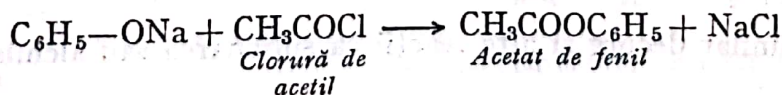
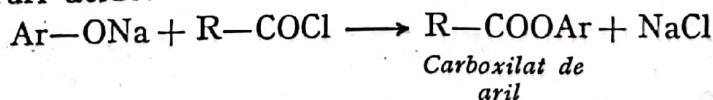
Aciditatea fenolilor este, totuși, inferioară celei a acizilor carboxilici și chiar celei a acidului carbonic, fapt dovedit de următoarele reacții:



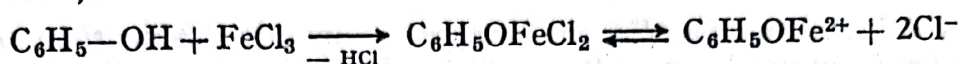
2) *Eterificarea fenolilor* nu se poate face direct, ca la alcoolii, datorită legăturii puternice dintre oxigen și nucleul aromatic (consecință a aceluiași efect $+E$ al grupării OH fenolice). De aceea eterii fenolici se obțin prin încălzirea fenoxizilor de sodiu cu derivați halogenați alifatici:



3) *Esterificarea fenolilor* are loc tot indirect, prin încălzirea fenoxizilor alcalini cu cloruri acide:



4) Prin tratarea fenolilor cu o soluție apoasă de clorură de fer (III) se obțin colorații caracteristice datorită formării unor fenoxizi de fer (III):



Această reacție servește la recunoașterea calitativă a fenolilor.

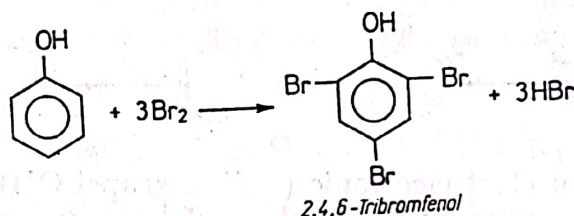
6.3.5.2. REACȚII DE SUBSTITUȚIE A HIDROGENILOR AROMATICI

Existența nucleului aromatic în molecula fenolilor face posibilă, în condiții corespunzătoare, efectuarea reacțiilor de substituție în nucleu.

Prezența grupării hidroxil — substituent de ordinul I — pe nucleul benzenic activează nucleul, facilitează substituirea hidrogenilor săi și orientează noul substituent în pozițiile *orto* și *para*, reacțiile decurgând mai ușor decât pe nucleul nesubstituit.

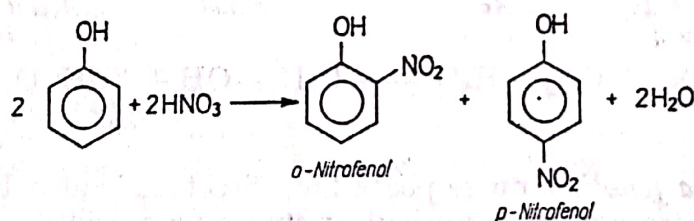
1) *Halogenarea fenolului* are loc la temperatura ambiantă sub acțiunea directă a halogenului.

Așa de exemplu prin tratarea fenolului cu apă de brom se obține tribromderivatul corespunzător:

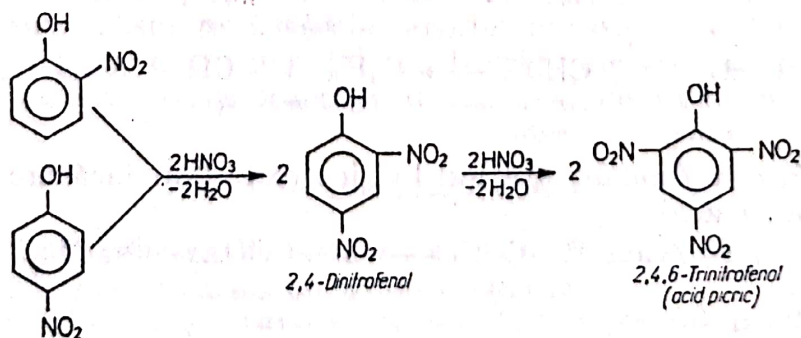


Reacția decurgând cu randament cantitativ este utilizată la dozarea fenolului.

2) *Nitrarea fenolului* decurge în condiții mult mai blânde decât cea a benzenului. Astfel cu acid azotic diluat se obține amestec de *o*- și *p*-nitrofenol:



Dacă se continuă nitrarea cu amestec sulfonitric se obține în final 2,4,6-trinitrofenolul sau acidul picric:

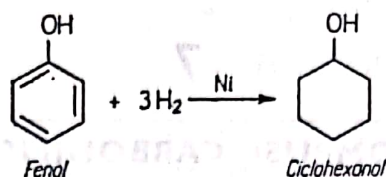


În mod similar decurg și alte reacții ca sulfonarea sau alchilarea *Friedel-Crafts*.

6.3.5.3. REACȚII DE ADIȚIE

Hidrogenarea fenolilor decurge ca o reacție de adiție, care are loc cu hidrogen molecular, în prezența catalizatorului de nichel.

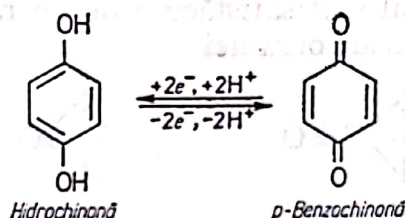
Astfel din fenol la 180°C se obține ciclohexanolul, intermediar în sinteza fibrei nylon 6 (relon):



6.3.5.4. REACȚII DE OXIDARE

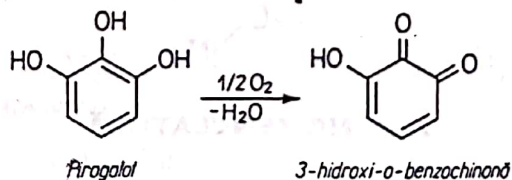
Polifenolii care conțin două grupări OH în pozițiile *orto* sau *para* au proprietăți reducătoare datorită ușurinței cu care se transformă prin oxidare în chinonele corespunzătoare.

Astfel din hidrochinonă prin oxidare cu o soluție bazică de permanganat de potasiu se obține *p*-benzochinona:



Datorită acestei proprietăți, hidrochinona este utilizată ca revelator fotografic.

Și mai ușor decurge oxidarea pirogalolului care, în soluție alcalină, absoarbe cantitativ oxigenul, motiv pentru care este



utilizat în analiza gazelor pentru dozarea oxigenului.

6.3.6. REPREZENTANȚI

Fenolul, (C₆H₅—OH), cristale incolore cu *T_f* 43°C, la aer se colorează devenind roșiatic datorită oxidării. Introdus în organism este toxic, iar pe piele produce arsuri. Fenolul este un intermediar important în sinteza maselor plastice (nylon 6), a rășinilor sintetice (fenolformaldehidice), a coloranților, a medicamentelor (aspirina), ierbicide (2,4-D).

Crezoli (*o*-, *m*- și *p*-CH₃C₆H₄OH) sînt întrebuințați la fabricarea maselor plastice de tipul bachelitei și datorită proprietăților bactericide, care sînt mai intense decît ale fenolului, sînt utilizați ca antiseptici mai ales sub formă de emulsie cu o soluție de săpun în apă (creolină).

Naftoli (α - și β -C₁₀H₇—OH) sînt intermediari importanți în industria coloranților.

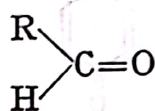
7

COMPUȘI CARBONILICI

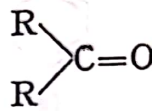
Compușii carbonilici sînt combinații organice care conțin în moleculă gruparea funcțională bivalentă carbonil: >C=O ,

în care un atom de carbon în stare de hibridizare sp^2 este legat printr-o legătură dublă de un atom de oxigen.

Compușii carbonilici se împart în aldehide și cetone, după cum cele două valențe ale grupei carbonil sînt satisfăcute de un radical organic și un hidrogen, respectiv de doi radicali organici



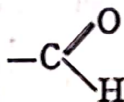
Aldehidă



Cetonă

7.1. ALDEHIDE

Aldehidele sînt compușii carbonilici care conțin gruparea formil:



7.1.1. NOMENCLATURĂ

Aldehidele se denumesc adăugînd la numele hidrocarburii de bază sufixul *-al* sau denumind aldehydă a acidului obținut prin oxidarea sa. De exemplu:

$\text{CH}_3\text{—CHO}$ Etanal,
aldehidă acetică sau
acetaldehydă

$\text{C}_6\text{H}_5\text{—CHO}$ Fenilmetanal,
aldehidă benzoică sau
benzaldehydă

$\text{CH}_3\text{—CH=CH—CHO}$ 2-Butenal,
aldehidă crotonică sau
crotonaldehydă

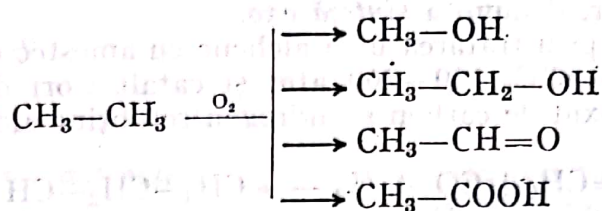
7.1.2. METODE DE PREPARARE

7.1.2.1. METODE BAZATE PE REACȚII DE OXIDARE

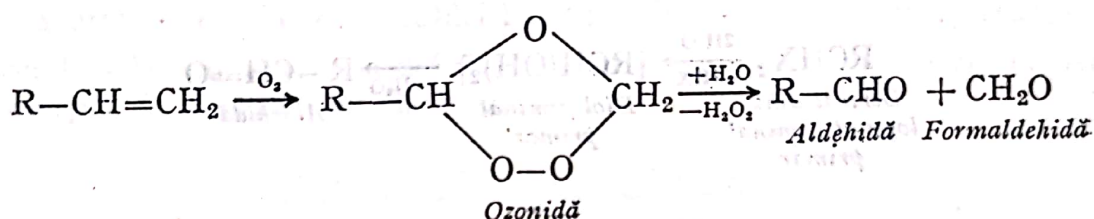
1) Oxidarea hidrocarburilor conduce în unele cazuri la aldehide.

— Prin oxidarea alcanilor se obțin amestecuri a căror compoziție diferă în funcție de condițiile de reacție. De exemplu prin oxidarea etanului cu

oxigen molecular la 280°C și 100 atmosfere se obține un amestec de alcool metilic, alcool etilic, acetaldehidă și acid acetic

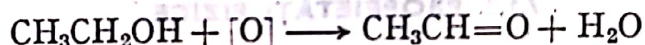


— Prin oxidarea alchenelor care conțin unul sau doi hidrogeni la atomul de carbon dublu legat cu ozon se formează ozonide, care hidrolizate se descompun cu formare de formaldehidă în cazul în care carbonul dublu legat conține un atom de hidrogen și aldehide (RCHO), în cazul în care carbonul dublu legat conține un hidrogen



2) Oxidarea alcoolilor

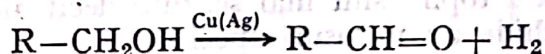
— Oxidarea blândă a alcoolilor primari cu dicromat de potasiu și acid sulfuric conduce la aldehide:



Alcool etilic

Acetaldehidă

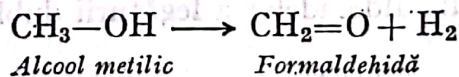
— Dehidrogenarea alcoolilor primari la aldehide are loc în fază de vapori în prezența catalizatorilor de cupru sau argint



Alcool primar

Aldehidă

Astfel prin trecerea vaporilor de alcool metilic peste un catalizator de argint sau cupru, în stare fin divizată, la 280°C se obține industrial formaldehida:

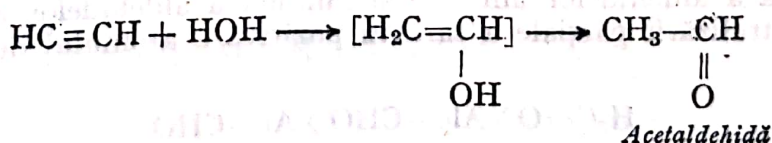


Alcool metilic

Formaldehidă

7.1.2.2. METODE BAZATE PE REACȚII DE ADIȚIE

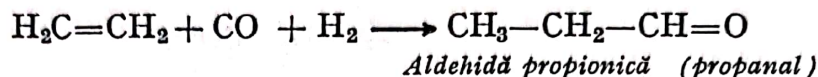
1) Adiția apei la acetilenă (reacția K u c e r o v) decurge cu soluție de acid sulfuric în prezența sulfatului de mercur și conduce la enolul denumit impropriu alcool vinilic — instabil — care se izomerizează la acetaldehidă:



Aceasta este metoda principală industrială de obținere a acetaldehidei.

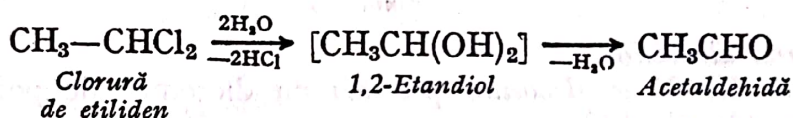
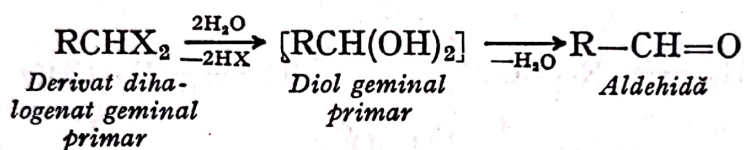
2) *Reacția de carbonilare a alchenelor* este una din metodele moderne de obținere a aldehydelor, denumită *sinteză oxo*.

Reacția decurge prin tratarea unei alchene cu amestec de oxid de carbon și hidrogen la 120—150°C, 150—200 atm și catalizatori de cobalt. Așa de exemplu din etenă, oxid de carbon și hidrogen se obține aldehida propionică:



7.1.2.3. METODE BAZATE PE REACȚII DE HIDROLIZĂ

Hidroliza derivaților dihalogenați geminali primari conduce la diolii geminali corespunzători — instabili — care prin deshidratare se transformă în aldehyde:



7.1.3. PROPRIETĂȚI FIZICE

Cu excepția formaldehidei, care este un gaz, aldehydele sînt lichide sau solide în funcție de masa moleculară. Termenii inferiori (formaldehida și acetaldehida) sînt solubili în apă, iar cei superiori numai în solvenți organici. Punctele de fierbere sau topire sînt mai scăzute decît ale alcoolilor din care provin. Aldehydele lichide au mirosuri specifice.

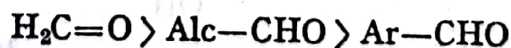
7.1.4. PROPRIETĂȚI CHIMICE

Existența în molecula aldehydelor a legăturii duble puternic polare



explică reactivitatea deosebită a acestor compuși organici.

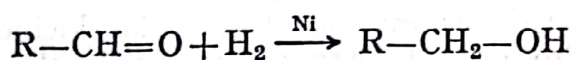
Compensarea parțială a sarcinii pozitive a carbonului grupei CO prin efectul inductiv $+I$ al grupelor alchil sau prin efectul electromer $+E$ al electronilor π ai radicalilor aril explică reactivitatea maximă a formaldehidei, urmată de cea a aldehydelor alifactice și minimă a aldehydelor aromatice, ca urmare a neutralizării parțiale a sarcinii pozitive a atomului de carbon carbonilic:



Tot polarității dublei legături C=O și deci caracterului atrăgător de electroni ai grupei —CHO i se datorește și mobilitatea deosebită a atomilor de hidrogen situați în imediata vecinătate a grupei funcționale, care pot fi cedați sub formă de protoni.

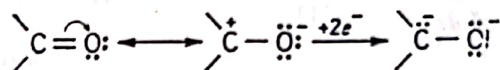
7.1.4.1. REACȚII DE ADIȚIE

1) Prin reducerea aldehydelor cu hidrogen molecular în prezență de catalizatori (Ni, Pt, Pd) sau cu hidrogen în stare născândă (rezultat prin acțiunea sodiului asupra alcoolilor) se obțin alcooli primari:

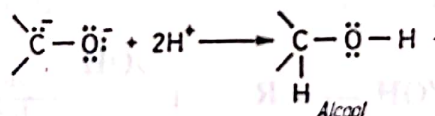


Mecanismul reducerii grupei carbonil cu alcool și sodiu poate fi formulat astfel:

— Ca urmare a polarizării dublei legături >C=O , în condițiile reacției, la carbonul carbonilic apare un deficit de electroni pentru compensarea căruia acesta acceptă de la metal doi electroni.

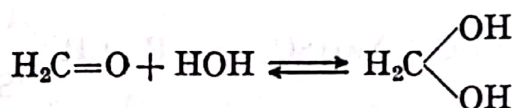


— Dianionul format acceptă cu ușurință doi protoni formînd alcoolul corespunzător:



Astfel din aldehyde se obțin alcooli primari, iar din cetone alcooli secundari.

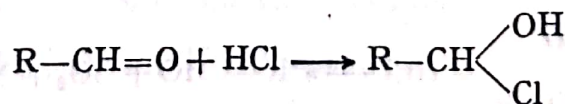
2) Adiția apei. În soluțiile apoase ale aldehydelor inferioare se găsesc și produșii de adiție ai apei la dubla legătură >C=O numiți hidrați:



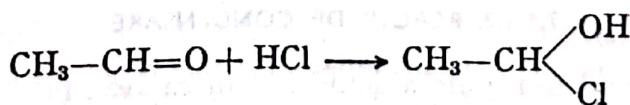
Hidratul formalhidei

În cazul formalhidei acest echilibru este deplasat spre dreapta, fapt care explică și marea solubilitate în apă a acesteia.

3) Prin adiția hidracizilor halogenați se obțin halohidrine:

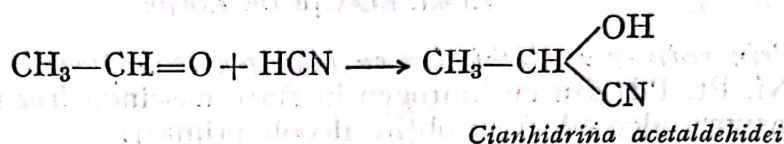
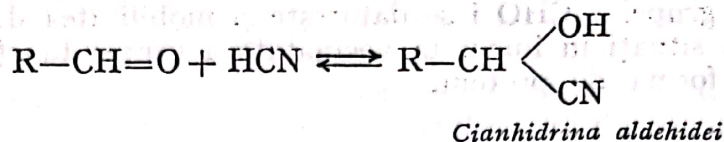


Clorhidrina alhidei

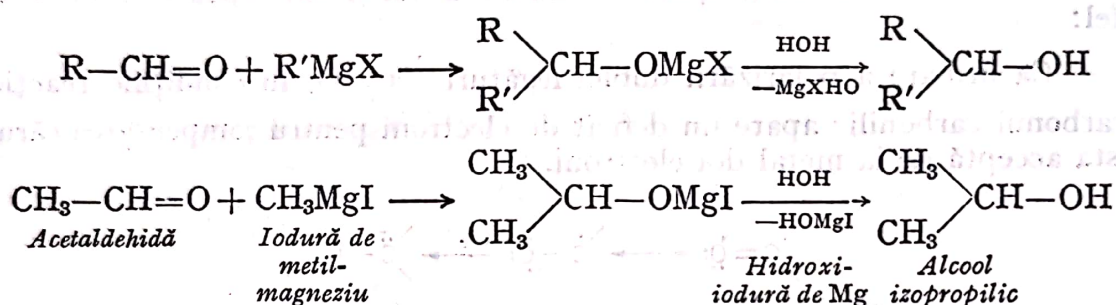


Clorhidrina acetalhidei

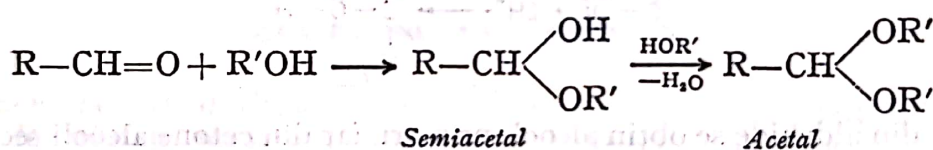
4) Prin adiția acidului cianhidric, în cataliză bazică, se obțin cianhidrine:



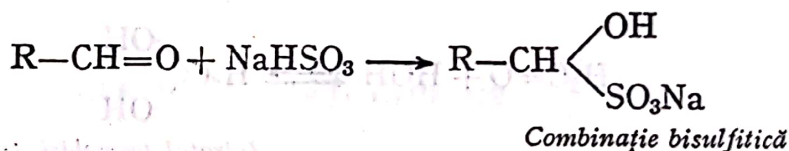
5) Prin adiția compușilor organomagnezieni la aldehide se obțin produși de adiție, care prin hidroliză acidă se transformă în alcooli secundari și hidroxi-halogenură de magneziu:



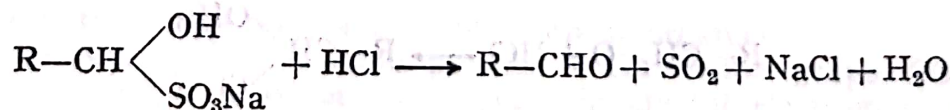
6) În cataliză acidă sau bazică decurge și adiția alcoolilor la aldehide cu formarea semiacetalilor. Cu exces de alcool semiacetalii se transformă în acetali:



7) Prin adiția hidrogeno sulfitului de sodiu se obțin combinații bisulfite frumose cristalizate:



Datorită ușurinței cu care se hidrolizează cu acizi diluați combinațiile bisulfite, regenerând compusul carbonilic inițial, această reacție este utilizată pentru separarea compușilor carbonilici din amestecuri cu alte substanțe organice:



7.1.4.2. REACȚII DE CONDENSARE

Reacțiile de condensare ale aldehidelor au ca rezultat formarea unor noi legături carbon-carbon sau carbon-azot.

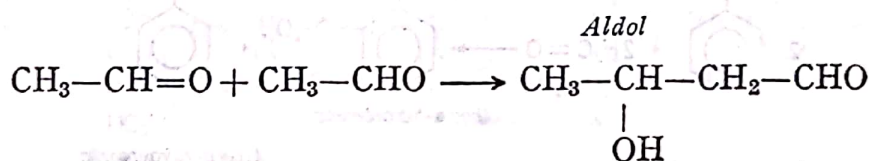
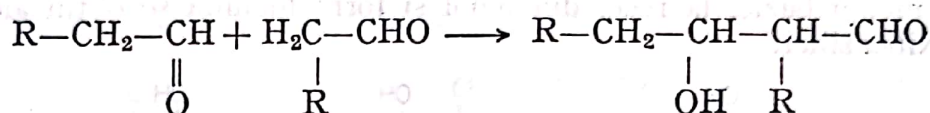
7.1.4.2.1. Formarea de legături carbon-carbon

La aceste reacții participă două componente:

— componenta *carbonilică* (aldehidă sau cetonă);

— componenta *metilenică*, care poate fi orice compus organic care posedă un metil ($-\text{CH}_3$), metilen (>CH_2) sau metin (>CH) situați în vecinătatea unei grupări atrăgătoare de electroni (>C=O , $-\text{COOR}$, $-\text{CN}$, $-\text{NO}_2$ etc.).

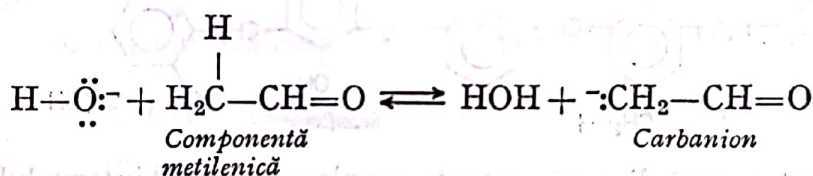
1) *Condensarea aldolică* (aldolizarea) reprezintă de fapt o reacție de adiție a componentei metilenice la cea carbonilică (aldehidică), avînd ca rezultat formarea de aldehidă-alcool (aldol).



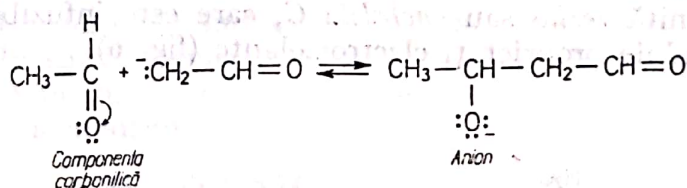
β-Hidroxiubutanal (aldol)

Aldolizarea este catalizată de acizi sau baze în soluții diluate și decurge la rece. Mecanismul acestei reacții în cataliză bazică este următorul:

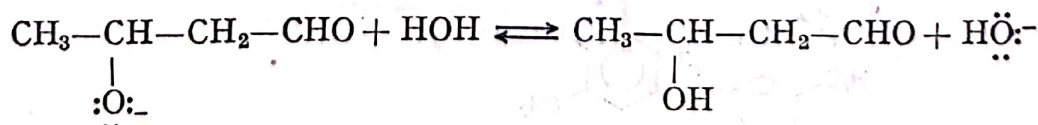
Catalizatorul (baza) extrage un proton din poziția α față de gruparea aldehidică a componentei metilenice formînd un carbanion:



Carbanionul, astfel format, se adăunează nucleofil la dubla legătură $\text{C}=\text{O}$ din componenta carbonilică, formînd un nou anion:



Anionul — intermediar ionic, instabil — se stabilizează acceptînd un proton din apă, formînd astfel aldolul și regenerînd catalizatorul:



2) *Condensarea crotonică*. Efectuarea reacției de mai sus, la cald, are ca rezultat formarea unei aldehide α, β -nesaturate. Și în acest caz se formează întîi aldolul care — instabil (în condițiile reacției) — elimină o moleculă de apă formînd aldehida nesaturată.

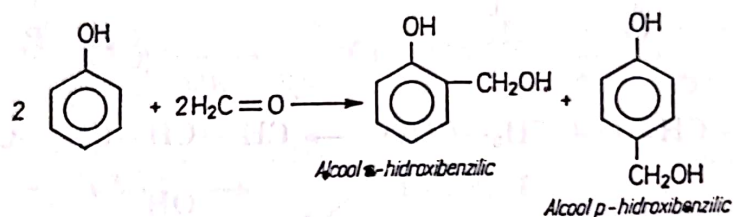
Cea mai simplă aldehydă de acest tip este aldehyda crotonică,

$$\text{CH}_3\text{—CH=O} + \text{H}_3\text{C—CHO} \longrightarrow \text{CH}_3\text{—CH=CH—CHO} + \text{H}_2\text{O}$$
 Aldehydă crotonică

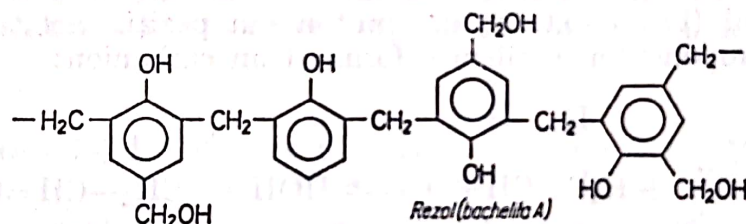
de unde și numele reacției.

3) *Condensarea cu fenoli* este caracteristică aldehydelor inferioare. Așa de exemplu încălzirea formaldehidei cu fenol în prezența bazelor sau acizilor conduce la produși macromoleculari rezultați prin policondensarea compușilor inițiali. La aceste reacții fenolul participă cu atomii de hidrogen din pozițiile *orto* și *para*, iar formaldehida prin legătura dublă >C=O inițial și prin oxigenul grupei funcționale apoi.

În mediu bazic, la rece, din fenol și formaldehydă se obțin alcooli *o*- și *p*-hidroxibenzilici:



Prin condensarea la încălzire a alcoolilor hidroxibenzilici, urmată de numeroase alte condensări ulterioare ale produșilor rezultați se obține un compus macromolecular numit *rezol* sau *bachelită A*,



care are o structură liniară, este termoplastic, avînd intervalul de înmuiere cuprins între 70 și 100°C și este solubil în acetonă.

Prin încălzirea rezolului (rășină termoreactivă) scurt timp la 150°C au loc noi condensări, care au ca rezultat formarea unei rășini cu structură tri-dimensională numită *rezită* sau *bachelită C*, care este infuzibilă și insolubilă și posedă remarcabile proprietăți electroizolante (fig. 6).

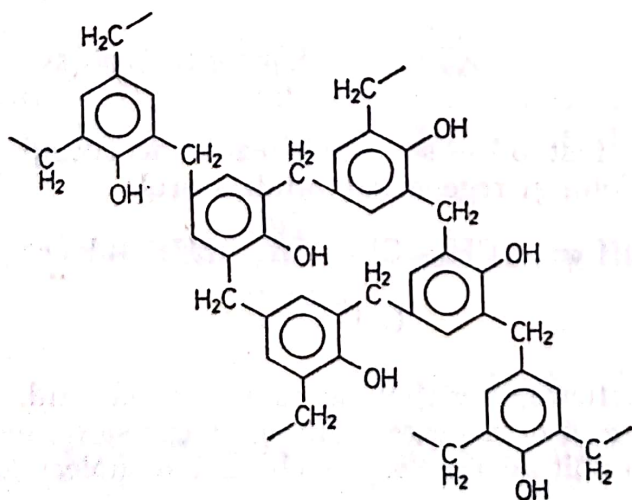
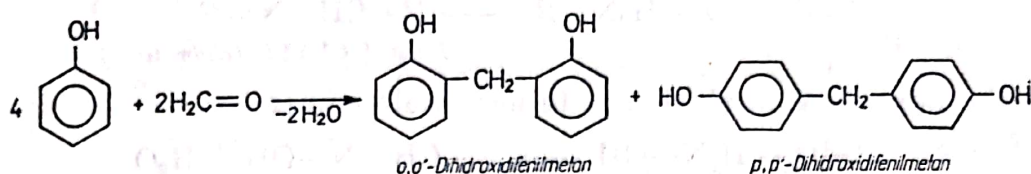


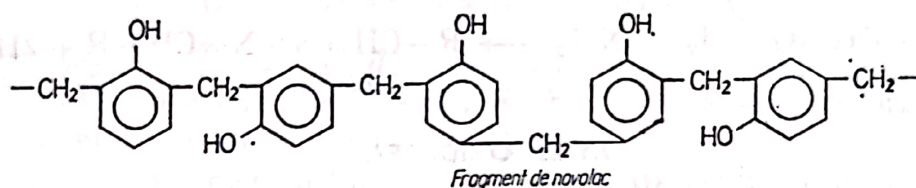
Fig. 6. Fragment de bachelită (rezită)

În mediu acid condensarea fenolului cu formaldehida are ca rezultat formarea, în primul rând, de *o, o'*- și *p, p'*-dihidroxi-difenilmetani:



Din acești intermediari, prin policondensare se formează compusul macro-molecular cu structură filiformă numit *novolac*.

Novolacul este o rășină termoplastică, avînd intervalul de înmuiere cuprins între 70–120°C și este solubil în alcool.

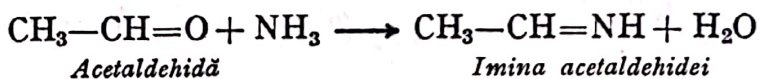
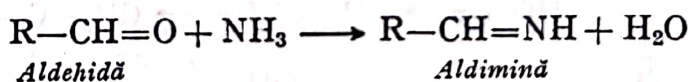


Soluția alcoolică de novolac este folosită ca lac electroizolant, fiind denumită *lac de bachelită*.

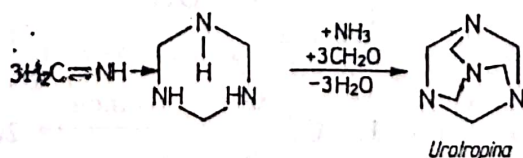
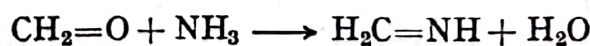
7.1.4.2.2. Formarea de legături carbon-azot

La aceste reacții, alături de aldehide participă compuși ai azotului care conțin gruparea $-\text{NH}_2$.

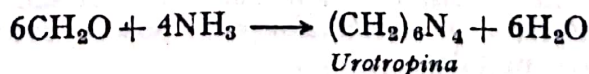
1) Prin condensarea aldehidelor cu amoniacul se formează aldimine:



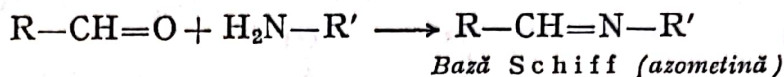
În general aldiminele sînt compuși instabili care se transformă într-un trimer ciclic. În cazul formiminei trimerul reacționează, la rîndul său, cu amoniac și formaldehidă, formînd hexametilentetramina (urotropina), substanță folosită ca medicament (antiseptic al căilor urinare):



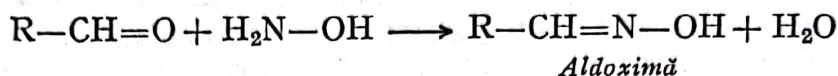
Global formarea urotropinei (hexametilentetraminei) poate fi redată astfel:



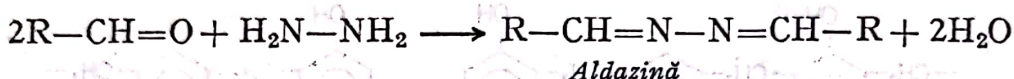
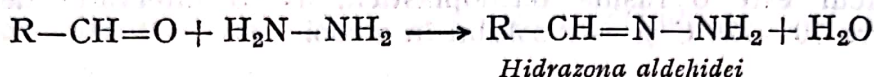
2) Condensarea cu amine primare conduce la baze Schiff sau azometine:



3) Cu hidroxilamina aldehidele formează aldoxime:

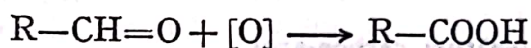


4) Cu hidrazina se formează hidrazone sauazine, în funcție de raportul molar al componentelor:

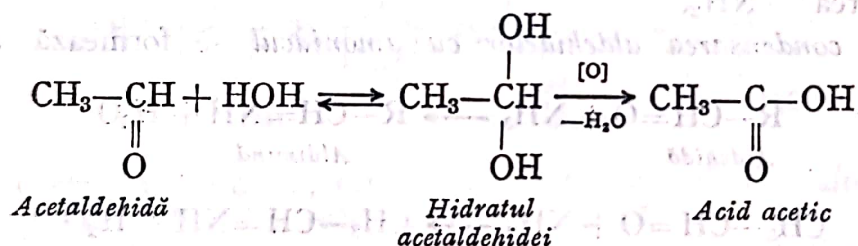


7.1.4.3. OXIDAREA

Sub acțiunea agenților oxidanți (soluții apoase de acid cronic sau permanganat de potasiu) aldehidele se transformă în acizii carboxilici corespunzători:

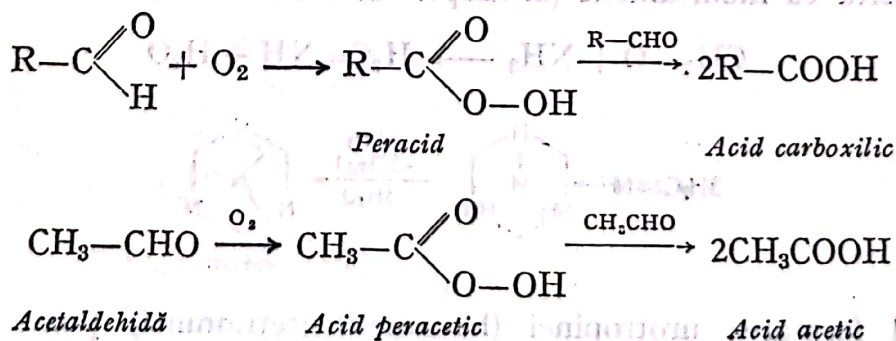


Reacția decurge prin intermediul hidratului aldehidei:



7.1.4.4. REACȚII SPECIFICE ALDEHIDELOR

1) Autooxidarea aldehidelor reprezintă procesul de oxidare al acestor compuși cu oxigen din aer, inițiat de lumină:

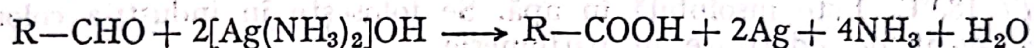


Peracidul format intermediar acționează la rândul său ca oxidant.

2) Caracterul reducător al aldehidelor este pus în evidență de oxidarea acestora cu săruri ale metalelor grele.

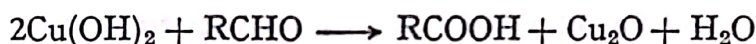
Astfel aldehydele reduc *reactivul Tollens* la argint metallic, reacție care servește la recunoașterea aldehydelor, purtând denumirea de *reacție de formare a oglinzii de argint*.

Prin agitarea amestecului format din cantități egale de soluții apoase de nitrat de argint și hidroxid de sodiu se formează precipitatul de hidroxid de argint care, prin adăugare de soluție de amoniac se transformă într-un complex solubil, incolor, de hidroxid de diaminargint. Adăugarea la această soluție a soluției de aldehydă determină formarea oglinzii de argint, ca urmare a următoarelor reacții chimice care au loc:



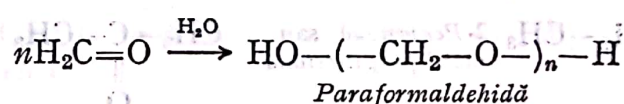
3) *Caracterul reducător al aldehydelor* este pus în evidență și prin reducerea de către acestea a *reactivului Fehling*, la cald, cu formarea unui precipitat roșu cărămiziu de oxid de cupru (I).

Prin amestecarea de cantități egale de soluții apoase de sulfat de cupru (II) și hidroxid de potasiu care conține și *sare Seignette* (tartrat dublu de potasiu-sodiu) se obține un precipitat de hidroxid de cupru (II), care formează cu *sarea Seignette* un complex solubil. Încălzirea soluției albastre, astfel obținute, cu soluția aldehydei, are ca rezultat formarea precipitatului de oxid de cupru (I):



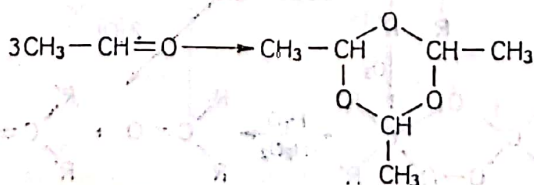
Decolorarea soluției și formarea precipitatului de oxid de cupru (I) dovedesc caracterul reducător al aldehydelor.

4) *Polimerizarea* este caracteristică aldehydelor alifactice. Astfel formaldehida formează, prin ședere, un polimer filiform numit paraformaldehidă:



Paraformaldehida este un amestec de polimeri ($n = 10-50$) rezultați prin legarea cap la coadă a moleculelor de monomer care au la extremități elemente ale unei molecule de apă (din soluție). Ea se prezintă ca o pulbere albă care încălzită la $140-160^\circ\text{C}$ se depolimerizează, regenerând formaldehida, fapt care face să fie folosită ca sursă comodă de formaldehydă.

Unele aldehide formează trimeri ciclici. Astfel din acetaldehydă se formează paracetaldehyda



Paracetaldehydă

7.1.5. REPREZENTANȚI

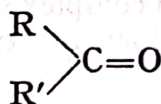
Formaldehida (CH_2O) este un gaz cu $T_f -21^\circ\text{C}$, solubil în apă. Soluțiile apoase de concentrație 40% sînt denumite formol. Se utilizează pentru obținerea rășinilor bachelitice (cu fenol), rășinilor carbamidice (cu uree) și a rășinilor galalitice (cu caseina). Servește și la sinteza unor coloranți, a unor medicamente, în tăbăcărie. Soluțiile diluate sînt utilizate ca dezinfectant, iar formolul la conservarea pieselor anatomice.

Acetaldehida (CH_3CHO) este un lichid incolor cu miros de mere verzi solubil în apă. Se utilizează la obținerea alcoolului etilic, acidului acetic, a unor acetați. Trimerul său (paracetaldehida) este utilizată drept combustibil solid.

Benzaldehida ($\text{C}_6\text{H}_5\text{—CHO}$) este un lichid cu miros de migdale amare cu $T_f 180^\circ\text{C}$. Este insolubilă în apă. Se folosește în industria coloranților și ca agent de odorizare în parfumerie.

7.2. CETONE

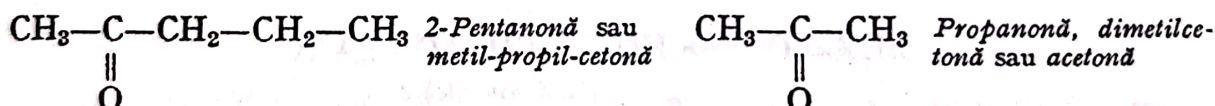
Cetonele sînt compuși carbonilici care conțin gruparea >C=O legată de doi radicali organici și au formula generală:



în care radicalii R și R' pot fi identici (cetone simetrice) sau diferiți (cetone mixte).

7.2.1. NOMENCLATURĂ

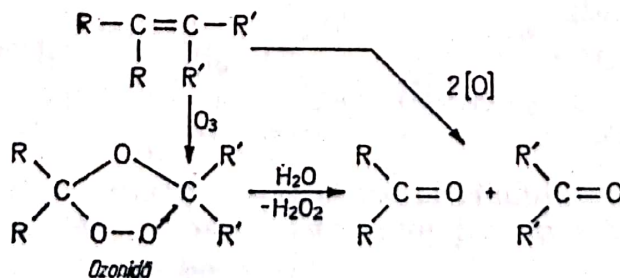
Cetonele se denumesc indicînd poziția grupei >CO , numele hidrocarburii de bază și sufixul *onă* sau indicînd numele radicalilor R și R' la care se adaugă sufixul cetonă. De exemplu:



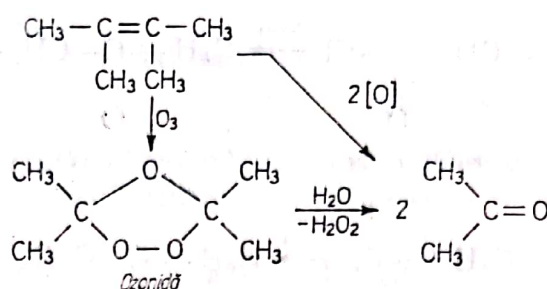
7.2.2. METODE DE PREPARARE

7.2.2.1. METODE BAZATE PE REACȚII DE OXIDARE

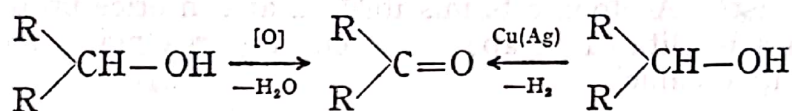
1) **Oxidarea alchenelor** care nu conțin hidrogen la carbonul dublu legat cu dicromat de potasiu și acid sulfuric, acid cronic sau ozon are ca rezultat formarea de cetone



Astfel prin oxidarea 2,3-dimetil-2-butenei se obține acetona



2) *Oxidarea blîndă sau dehidrogenarea alcoolilor secundari.* Astfel prin oxidarea alcoolilor secundari cu dicromat de potasiu și acid sulfuric sau dehidrogenarea, în stare de vapori, cu argint sau cupru se obțin cetonele corespunzătoare

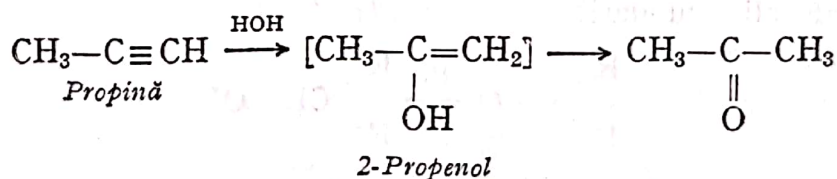


3) *Metoda petrochimică* constă în oxidarea cumenului la hidroperoxid de cumen urmată de descompunerea acestuia (v. Metode de preparare ale fenolilor).

7.2.2.2. METODE BAZATE PE REACȚII DE ADIȚIE

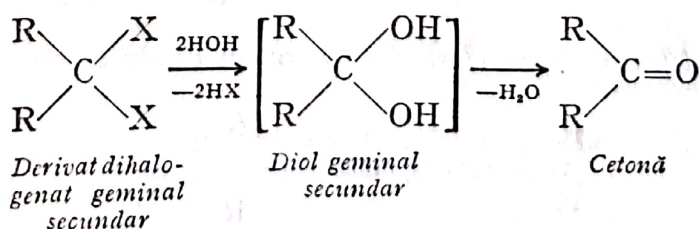
Adiția apei la alchine (cu excepția acetilenei) decurge analog adiției apei la acetilenă (v. Prepararea aldehydelor) conducînd la cetone.

Astfel din propină se obține acetona:

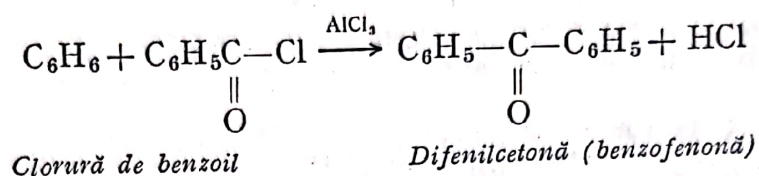
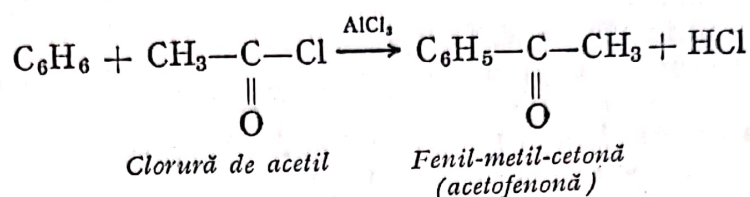


7.2.2.3. METODE BAZATE PE REACȚII DE HIDROLIZĂ

1) *Hidroliza bazică a derivaților dihalogenați geminali secundari* conduce la cetone:



2) *Acilarea Friedel-Crafts* este metoda de obținere a cetonelor aromatice. De exemplu:



7.2.3. PROPRIETĂȚI FIZICE

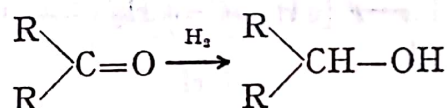
Cetonele inferioare sînt lichide, iar cele superioare solide. Cele lichide au miros caracteristic. Acetona este miscibilă cu apa în orice proporție, la următorii termeni solubilitatea în apă scade cu creșterea masei moleculare. Sînt buni dizolvanți organici.

7.2.4. PROPRIETĂȚI CHIMICE

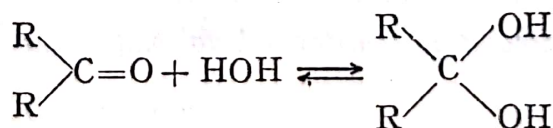
Asemănătoare structural cu aldehydele, cetonele se aseamănă și din punct de vedere chimic, doar că sînt mai puțin reactive. De aceea comportarea lor chimică va fi urmărită comparativ cu cea a aldehydelor, păstrînd numerotarea reacțiilor de la aldehyde pentru a scoate mai bine în evidență asemănările și deosebirile dintre ele.

7.2.4.1. REACȚII DE ADIȚIE

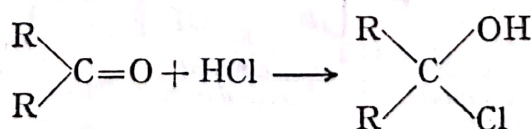
1) *Reducerea cetonelor* are loc în condiții similare cu reducerea aldehydelor și se obțin alcooli secundari:



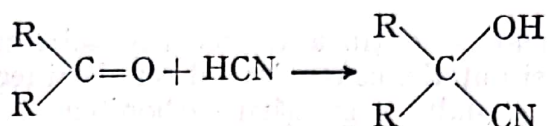
2) *Adiția apei la cetone* duce la hidrați ai acestora. Reacția este reversibilă, echilibrul fiind mult deplasat spre stînga cu atît mai mult cu cît este mai redusă reactivitatea cetonei:



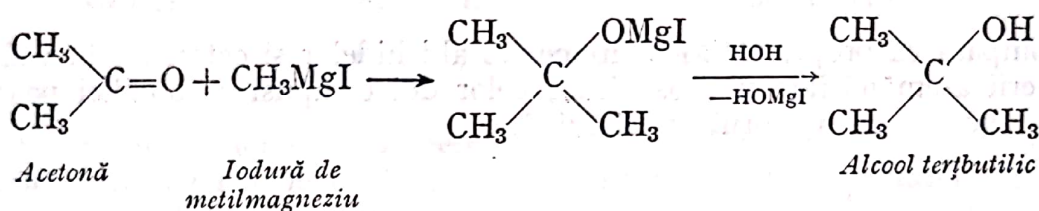
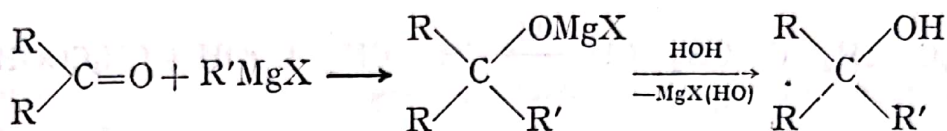
3) *Prin adiția acidului clorhidric* se obțin clorhidri ne:



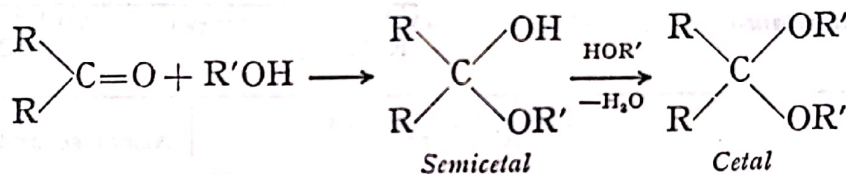
4) Prin adiția acidului cianhidric se obțin cianhidrine:



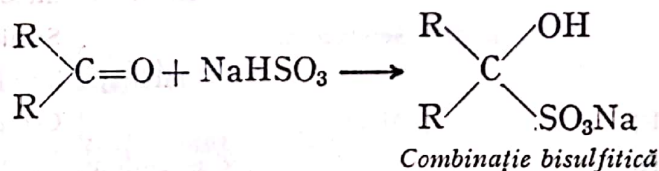
5) Prin adiția compuşilor organomagnezieni la cetone urmată de hidroliza produşilor de adiție se obțin alcooli terțiari:



6) Prin adiția alcoolilor la cetone se obțin semicetali, iar aceștia cu exces de alcooli se transformă în cetali.

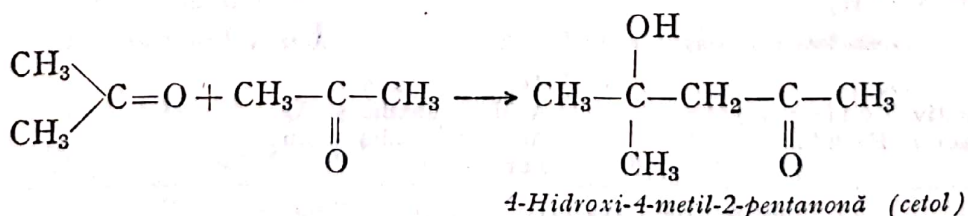


7) Prin acțiunea hidrogenosulfidului de sodiu se obțin combinații bisulfite, utilizate, ca și în cazul aldehydelor, la separarea cetonei de alți compuși organici:



7.2.4.2. REACȚII DE CONDENSARE

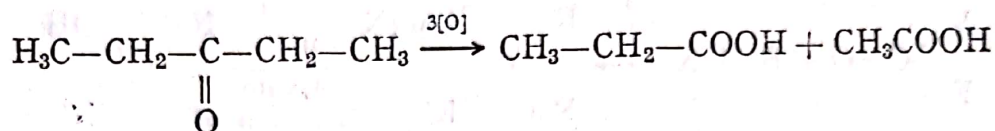
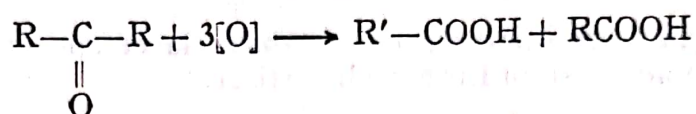
1) *Formarea de legături carbon-carbon*: În condițiile condensării aldolice (acizi sau baze, la rece) se formează un cetol:



Din aceleași componente, dar efectuând reacția la cald, se obține produsul crotonic de condensare: $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3$.

7.2.4.3. REACȚII DE OXIDARE

La oxidarea cetonelor se obțin amestecuri de acizi carboxilici cu catenă mai mică decât a cetonei inițiale, ca rezultat al scindării legăturilor carbon-carbon de o parte sau de cealaltă a grupării carbonilice



3-Pentanonă

Acid propionic

Acid acetic

Compararea proprietăților chimice ale aldehydelor și cetonelor în vederea sublinierii asemănărilor și deosebirilor celor doi compuși carbonilici poate fi redată succint cu ajutorul tabelului 3.

Tabelul 3

Reacțiile compușilor carbonilici

Reactant	Produs de reacție	
	RCHO	RCOR
H ₂	Alcool primar	Alcool secundar
H ₂ O		Hidrat
HX		Halohidrină
HCN		Cianhidrină
R'MgX		Halogenură de alchiloximagneziu
R'OH	Semiacetal	Semicetal
NaHSO ₃		Combinație bisulfitică
RCHO (RCOR)	Aldol	Cetol
RCHO (RCOR)		Produs crotonic de condensare
ArOH	Bachelite	—
NH ₃	Aldimine	Cetimine
R'NH ₂		Baze Schiff (azometine)
HO-NH ₂	Aldoxime	Cetoxime
H ₂ N-NH ₂		Hidrazone
O		Acizi carboxilici
O ₂	Acizi carboxilici	—
Reactiv Tollens	Acid carboxilic și Ag	—
Reactiv Fehling	Acid carboxilic și Cu ₂ O	—
—	Polimeri	—

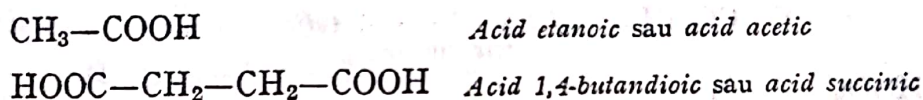
8

ACIZI CARBOXILICI

Acizii carboxilici sînt compușii organici care conțin gruparea carboxil și au formula generală: $R-COOH$.

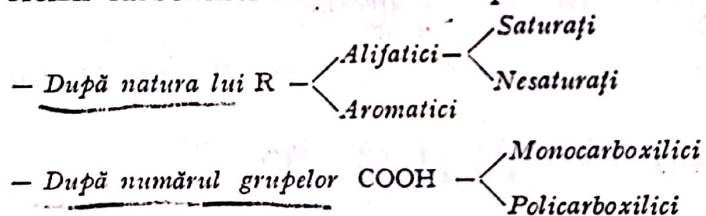
8.1. NOMENCLATURĂ

Acizii carboxilici se denumesc indicînd: acid, pozițiile grupelor carboxil, numele hidrocarburii de bază, afix de multiplicare corespunzător numărului de grupe $COOH$ și sufixul *oic* sau prin denumirea uzuală. De exemplu:

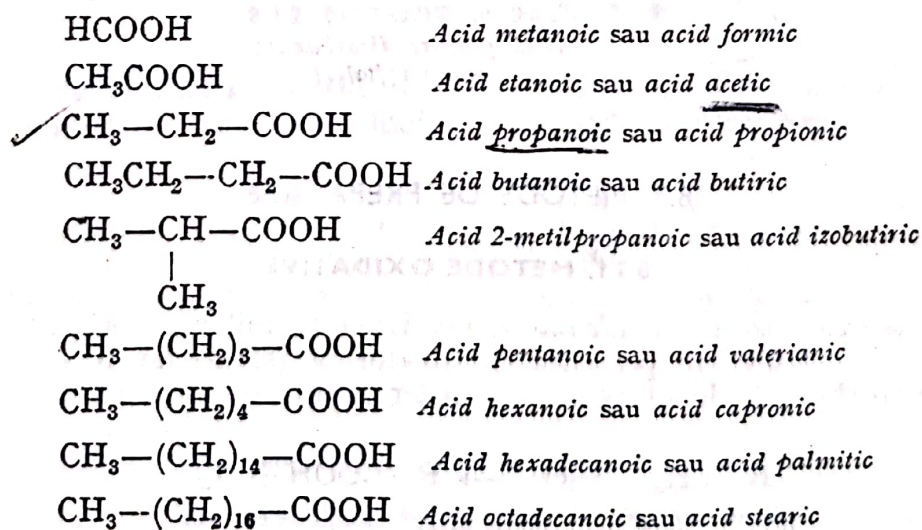


8.2. CLASIFICARE

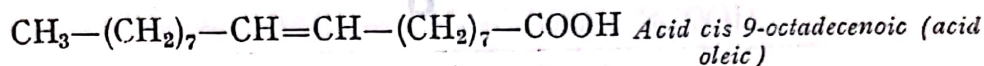
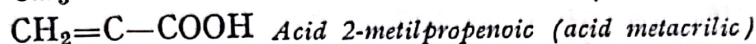
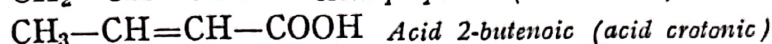
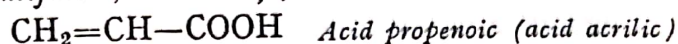
Acizii carboxilici se clasifică după următoarele criterii:



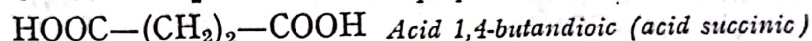
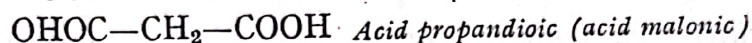
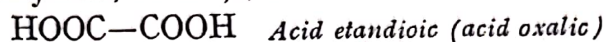
Acizi alifatici, saturați, monocarboxilici:



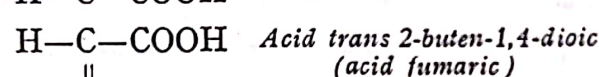
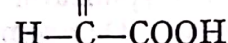
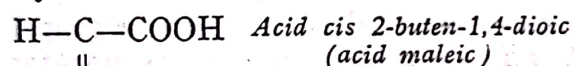
Acizi alifatici, nesaturați, monocarboxilici :



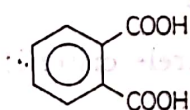
Acizi alifatici, saturați, dicarboxilici :



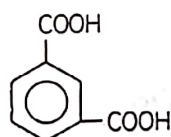
Acizi alifatici, nesaturați, dicarboxilici :



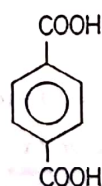
Acizi aromatici, dicarboxilici :



*cid o-benzendicarboxilic
(acid ftalic)*



*Acid m-benzendicarboxilic
(acid izoftalic)*

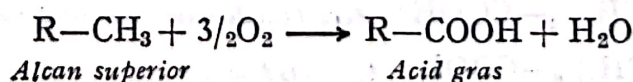


*Acid p-benzendicarboxilic
(acid tereftalic)*

8.3. METODE DE PREPARARE

8.3.1. METODE OXIDATIVE

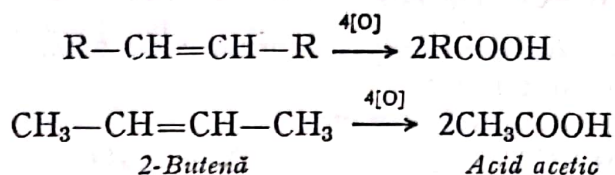
1) *Oxidarea energetică a alcanilor.* Oxidarea alcanilor superiori cu oxigen din aer, la 80–120°C, în prezența catalizatorilor (săruri de mangan) este o metodă petrochimică de obținere a acizilor grași, necesari industriei săpunurilor:



Alcan superior

Acid gras

2) Prin oxidarea energetică a alchenelor care conțin un hidrogen la carbonul dublu legat (cu dicromat de potasiu și acid sulfuric) se obțin acizi carboxilici:

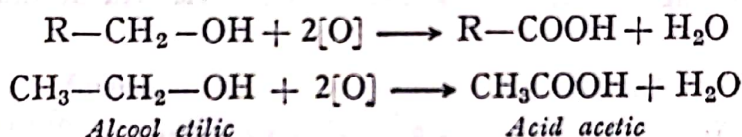


3) Oxidarea arenelor. Prin oxidarea arenelor cu oxigen molecular la 500°C, în prezența pentoxidului de divanadiu, rezultă acidul maleic care, în condițiile reacției, este instabil și prin eliminarea unei molecule de apă se transformă în anhidridă maleică (v. Hidrocarburi aromatice).

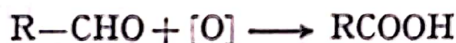
În condiții similare, dar la 350°C, din naftalină se obține acidul ftalic care, în condițiile reacției, se transformă în anhidridă ftalică (v. Hidrocarburi aromatice).

Oxidarea hidrocarburilor aromatice cu catenă laterală se realizează cu oxigen atomic provenit dintr-un agent oxidant (permanganat de potasiu) sau cu oxigen din aer, în prezență de catalizatori (pentoxid de divanadiu sau naftenat de cobalt) (v. Hidrocarburi aromatice).

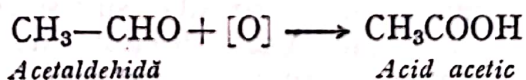
4) Prin oxidarea energetică a alcoolilor primari cu permanganat de potasiu se obțin acizii carboxilici corespunzători



5) Oxidarea aldehydelor conduce, de asemenea, la acizi carboxilici

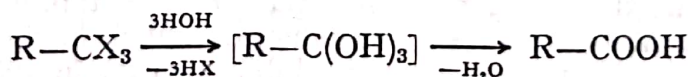


Această metodă este utilizată în cazul obținerii industriale a acidului acetic:

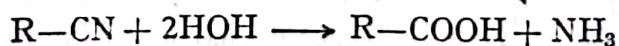


8.3.2. METODE HIDROLITICE

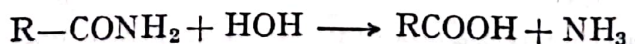
1) Hidroliza bazică a derivaților trihalogenați geminali conduce la triolul geminal — instabil, care prin eliminare de apă se transformă în acid carboxilic:



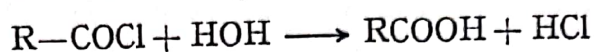
2) Hidroliza totală a nitrililor catalizată de acizi sau baze conduce la acizi carboxilici:



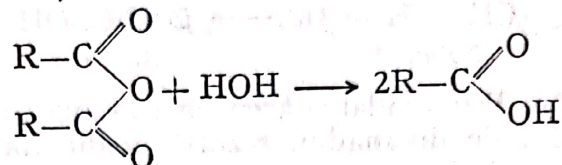
3) Hidroliza acidă sau bazică a amidelor conduce la acizi:



4) Deosebit de ușor are loc *hidroliza clorurilor acide* la acizi decurgând prin încălzirea clorurii acide cu apă:

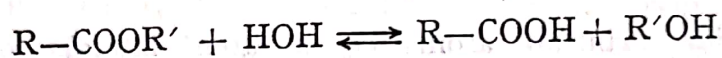


5) *Hidroliza anhidridelor acide* cu formare de acizi decurge în aceleași condiții ca la nitrili și amide:



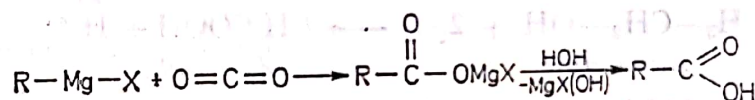
6) Una din metodele importante hidrolitice constă în *hidroliza esterilor* catalizată de acizi sau baze.

În cazul efectuării reacției în cataliză acidă se formează acid carboxilic și alcool:



8.3.3. METODE BAZATE PE REACȚII DE ADIȚIE

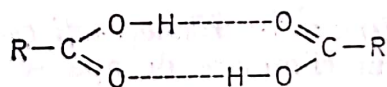
O altă metodă importantă de sinteză a acizilor carboxilici constă în aditia compuşilor organomagnezieni la dioxid de carbon, urmată de hidroliza produsului de aditie



8.4. PROPRIETĂȚI FIZICE

Acizii monocarboxilici saturați inferiori (până la C_8) sînt lichizi, ceilalți și, de asemenea, acizii aromatici și dicarboxilici sînt solizi. Punctele de topire și de fierbere cresc cu creșterea numărului de atomi de carbon din moleculă.

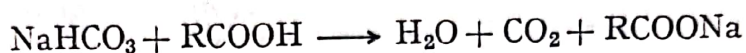
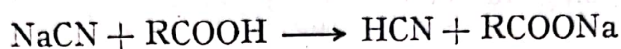
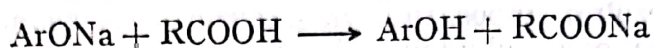
Determinările maselor moleculare au indicat faptul că doar la temperaturi înalte masa moleculară corespunde formulei $RCOOH$, iar la temperatura obișnuită moleculele acizilor sînt asociate prin legături de hidrogen, de preferință între două molecule:



Aceste legături de hidrogen explică punctele de topire ridicate și alte proprietăți fizice. Astfel acizi saturați monocarboxilici inferiori (C_1-C_3) sînt miscibili cu apa în orice proporție, apoi solubilitatea lor în apă scade cu creșterea restului hidrocarbonat, astfel încît acizii cu peste 12 atomi de carbon sînt practic insolubili în apă.

Structura grupei carboxil. Gruparea funcțională carboxilică, $-COOH$, poate fi considerată ca fiind formată dintr-o grupare carbonil, $>C=O$ și o grupă hidroxil, $-OH$. Spre deosebire, însă, de gruparea $>C=O$ din aldehide și cetone, cea din acizii carboxilici este mai puțin reactivă.

Acizii carboxilici sînt înșă acizi mai tari decît fenolii, (HCN, H₂CO₃ etc.), — acizi pe care îi vor pune în libertate din sărurile lor:



Acizii carboxilici decolorează soluția de fenolftaleină (roșie în mediu bazic) și înroșesc hîrtia albastră de turnesol.

Între diferiții acizi carboxilici există diferențe semnificative de aciditate, determinate de natura radicalului organic și deci de efectul pe care îl exercită acesta asupra grupării carboxil.

Cel mai tare acid organic este acidul formic ($K_a = 17 \cdot 10^{-5}$). Omologul superior al acestuia, acidul acetic, este un acid mult mai slab decît el datorită efectului respingător de electroni (+I) al metilului ($K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$).

În general, acizii aromatici sînt acizi mai tari decît cei alifatici, datorită efectului atrăgător de electroni al radicalilor arilici. Așa, de exemplu, acidul benzoic are $K_a = 6 \cdot 10^{-5}$.

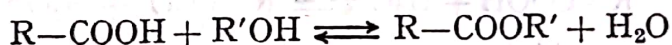
8.5.2. REACȚII DE SUBSTITUȚIE A HIDROGENULUI GRUPEI CARBOXIL

Formarea sărurilor. Acizii carboxilici formează săruri cu metale active, cu oxizi metalici și cu baze:



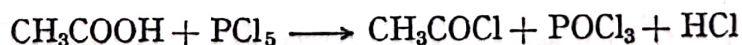
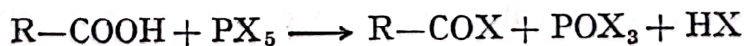
8.5.3. REACȚII DE SUBSTITUȚIE A GRUPEI OH

1) *Esterificarea* este reacția acizilor carboxilici cu alcooli, care are loc la cald și în cataliză acidă și are ca rezultat

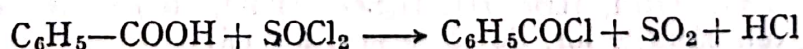
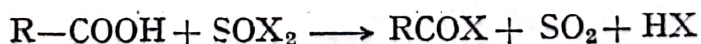


formarea de esteri ai acizilor carboxilici.

2) Prin tratarea acizilor carboxilici cu pentahalogenură de fosfor (PX₅) sau halogenură de tionil (SOX₂) se obțin halogenuri de acizi:

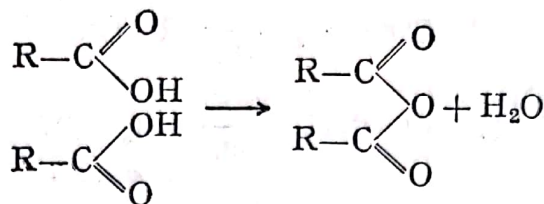


Acid acetic Pentaclorură de fosfor Clorură de acetyl Clorură de fosforil

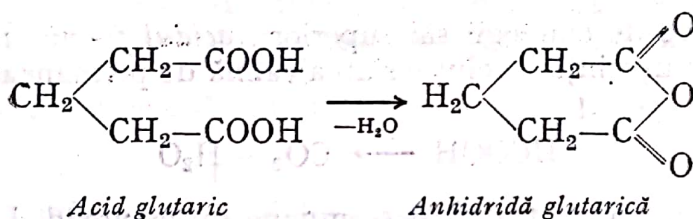
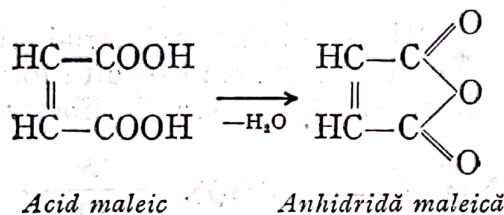


Acid benzoic Clorură de tionil Clorură de benzoil

3) Prin încălzirea acizilor carboxilici are loc deshidratarea lor cu formarea anhidridei corespunzătoare:

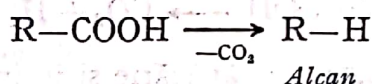


În aceste condiții acizii 1, 4- și 1, 5-dicarboxilici se transformă în anhidride ciclice datorită formării de cicluri stabile de cinci respectiv șase atomi:



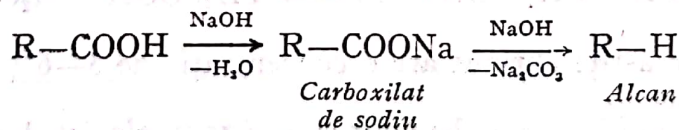
8.5.4. REACȚII DE ELIMINARE

1) *Decarboxilarea* are loc la încălzirea acizilor carboxilici cu alcalii, avînd ca rezultat formarea de alcani care conțin cu un atom de carbon mai

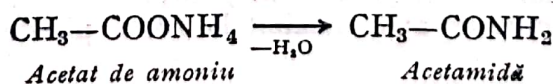
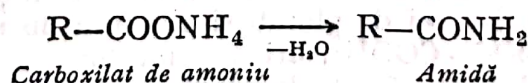


puțin decît acidul inițial.

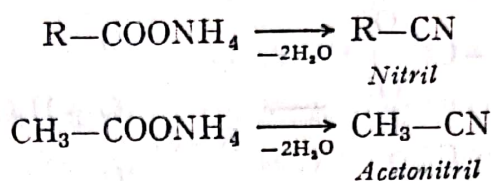
De fapt întîi acidul carboxilic reacționează cu hidroxidul de sodiu, formînd carboxilatul de sodiu, care la încălzire cu alcalii se transformă în alcan și carbonat de sodiu



2) *Deshidratarea parțială a sărurilor de amoniu ale acizilor carboxilici*, la încălzire, conduce la amide:



3) Prin deshidratarea totală a sărurilor de amoniu ale acizilor carboxilici, la încălzire în prezență de P_2O_5 , se formează nitrili:

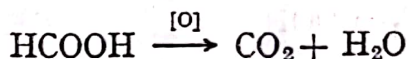


8.6. REPREZENTANȚI

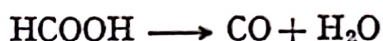
Acidul formic ($HCOOH$) se obține industrial din monoxid de carbon și hidroxid de sodiu la $200^\circ C$ și 15 atm, când rezultă formiatul de sodiu, din care prin tratare cu acid sulfuric diluat se pune în libertate acidul formic:



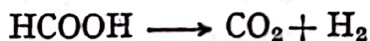
Spre deosebire de omologii săi superiori, *acidul formic are caracter reductiv*, reducând cu ușurință o soluție slab alcalină de permanganat de potasiu:



Acidul sulfuric concentrat îl descompune în monoxid de carbon și apă:

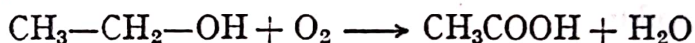


De asemenea, lumina ultravioletă și metale fin divizate ca nichelul, platina sau paladiul îl descompun în dioxid de carbon și hidrogen:



Acidul formic este utilizat în tăbăcărie și în industria textilă.

Acidul acetic (CH_3COOH) se obține industrial prin fermentația alcoolului etilic, în soluție diluată, sub acțiunea bacteriilor aerobe (*Bacterium aceti*), care catalizează oxidarea alcoolului cu oxigen din aer:



Acidul acetic astfel obținut are o concentrație de 3—6% și este folosit în alimentație (oțet).

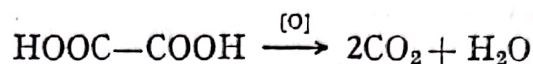
Acidul acetic anhidru este denumit și *acid acetic glacial*, deoarece la $+16,6^\circ C$ cristalizează formînd cristale asemănătoare celor ale apei.

Acidul acetic are multiple întrebuințări în industrie: la prepararea unor esteri (acetat de vinil), medicamente (aspirina), coloranți, pelicule fotografice neinflamabile (acetat de celuloză). Acidul acetic este folosit și în industria alimentară (conservant, condiment).

Acetații (sărurile acidului acetic) de aluminiu, crom și fier sînt folosiți ca mordanți în vopsitorie, iar cei de plumb și aluminiu în medicină.

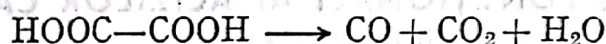
Acidul oxalic ($HOOC-COOH$), cristale incolore solubile în apă cu T_f $189,5^\circ C$ (în stare anhidră) se găsește în plante (măcriș, licheni etc.). Cristalizează cu două molecule de apă, încălzit la $100^\circ C$ pierde apa de cristalizare și devine anhidru.

Este singurul acid dicarboxilic cu caracter reducător, fiind oxidat cantitativ de permanganatul de potasiu, în mediu acid:



Această reacție este utilizată în chimia analitică la dozarea permanganatului de potasiu.

Încălzit la 200°C, în prezența acidului sulfuric concentrat se descompune în monoxid de carbon, dioxid de carbon și apă:



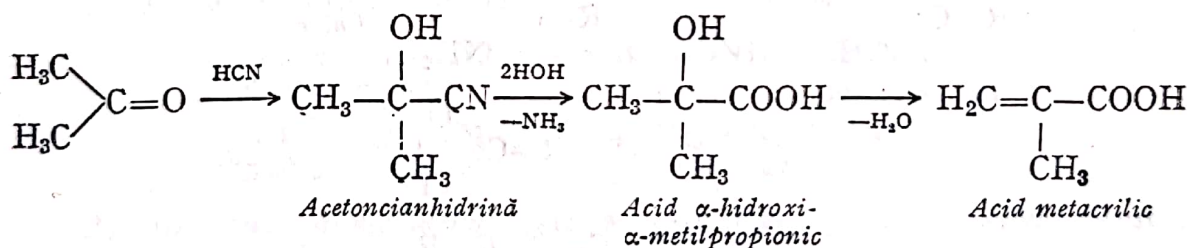
Dintre săruri doar cele cu metale alcaline sau de amoniu sînt solubile. De aceea acidul oxalic, sub forma sării de amoniu, este utilizat la dozarea ionilor de calciu din lichidele biologice.

Acidul oxalic este folosit în vopsitorie ca mordant și în industria textilă ca decolorant.

Acidul benzoic ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$) cristale albe cu T_f 122°C este folosit în medicină ca expectorant și antiseptic, la conservarea alimentelor și ca intermediar în industria coloranților.

Acidul metacrilic ($\text{CH}_2=\text{C}-\text{COOH}$), lichid cu T_f 162,8°C, se obține indus-

trial din acetonă prin aditia acidului cianhidric urmată de hidroliza acidă a acetoncianhidrinei și deshidratarea hidroxi-acidului obținut:



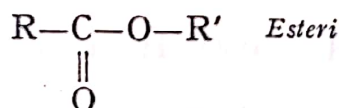
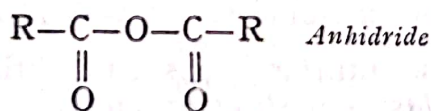
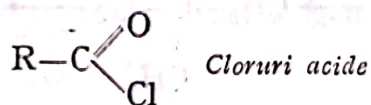
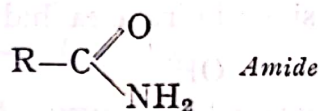
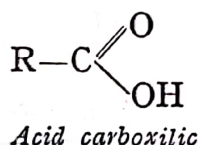
Principala sa utilizare constă în obținerea polimetacrilatului de metil (*Stiplex*, *Plexiglass* sau *sticla organică*).

DERIVAȚI FUNCȚIONALI AI ACIZILOR CARBOXILICI

Derivații funcționali sînt compuși rezultați prin acțiunea unui reactant asupra unei clase de compuși, acțiune care are ca rezultat transformarea grupării funcționale. Aceștia pot fi recunoscuți ușor, deoarece prin hidroliză regenerează gruparea funcțională inițială.

Acizii carboxilici au numeroși derivați funcționali. Formal aceștia rezultă prin:

— înlocuirea grupei OH carboxilice cu atomi sau grupe de atomi ca NH_2 , Cl, $\text{OOC}-\text{R}$, OR' , rezultînd amide, cloruri acide, anhidride respectiv esteri, de exemplu:



— înlocuirea atât a grupei OH cît și a oxigenului dublu legat cu un atom de azot, rezultînd nitrili:



9.1. AMIDE

Amidele sînt derivați funcționali ai acizilor carboxilici în care grupa OH este înlocuită cu gruparea NH_2 :



Amidele pot fi considerate și ca produși de acilare ai amoniacului.

După numărul atomilor de hidrogen substituiți în amoniac cu grupări acil deosebim:

– Amide primare $R-\text{CONH}_2$

– Amide secundare $\begin{array}{c} R-\text{C}=\text{O} \\ | \\ R-\text{C}-\text{NH} \\ || \\ \text{O} \end{array}$

– Amide terțiare $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ R-\text{C} \\ | \\ \text{N}-\text{C}-R \\ || \\ \text{O} \end{array}$

9.1.1. NOMENCLATURĂ

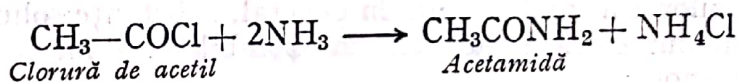
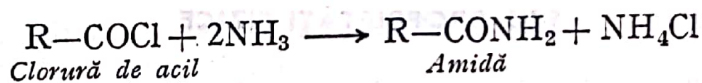
Amidele se denumesc ca amidă a acidului obținut prin hidroliza sa, sau în numele radicalului acil (RCO) se înlocuiește sufixul *il* cu *amidă*. De exemplu:

CH_3CONH_2 Amidă a acidului acetic sau acetamidă
 $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CONH}_2$ Amidă a acidului benzoic sau benzamidă
 $\text{H}-\text{CONH}_2$ Amidă a acidului formic sau formamidă

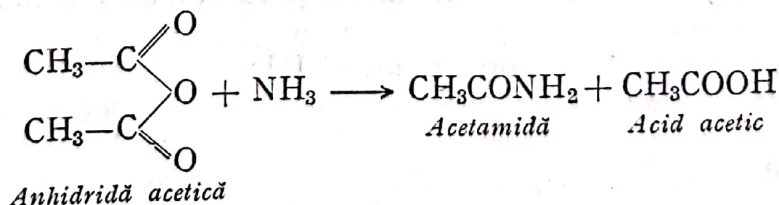
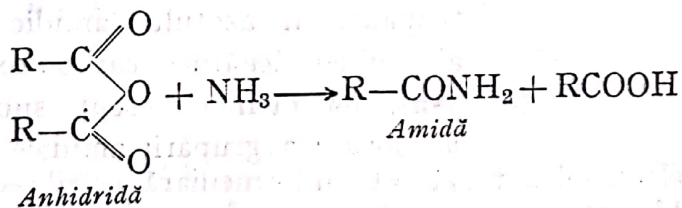
9.1.2. METODE DE PREPARARE

9.1.2.1. METODE BAZATE PE REACȚII DE SUBSTITUȚIE

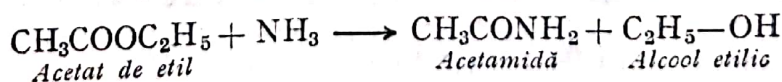
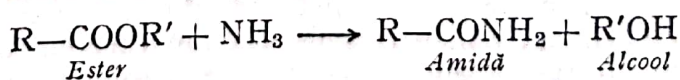
1) Tratarea clorurilor acide cu exces de amoniac:



2) Amonoliza anhidridelor, care se efectuează prin încălzirea acestora cu amoniac:

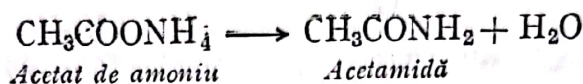
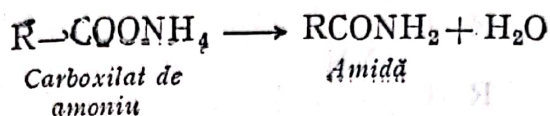


3) Amonoliza esterilor constă în încălzirea esterilor cu amoniac este, de asemenea, o metodă de preparare a amidelor



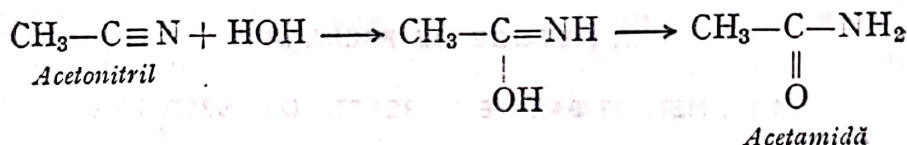
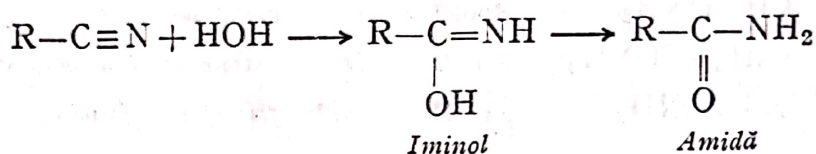
9.1.2.2. METODE BAZATE PE REACȚII DE ELIMINARE

Prin deshidratarea parțială a sărurilor de amoniu ale acizilor carboxilici, la încălzire:



9.1.2.3. METODE BAZATE PE REACȚII DE ADIȚIE

Prin hidroliza parțială a nitrililor, reacție care decurge la încălzirea nitrililor cu apă în cataliză acidă sau bazică:

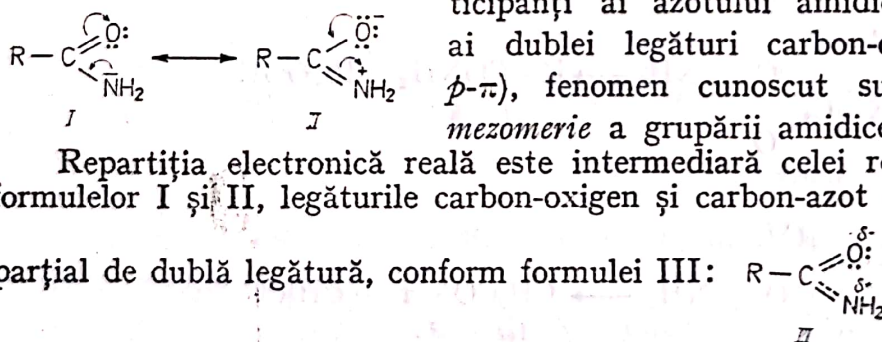


9.1.3. PROPRIETĂȚI FIZICE

Amidele acizilor carboxilici sînt, în general, substanțe solide, cristalizate, cu excepția formamidei care este lichidă. Solubilitatea lor în apă scade cu creșterea masei moleculare.

Structura grupării amidice. Structura amidelor poate fi redată cu ajutorul a două formule mezomere (I și II) datorită conjugării electronilor neparticipanți ai azotului amidic cu electronii π ai dublei legături carbon-oxygen (conjugare $p-\pi$), fenomen cunoscut sub denumirea de *mezomerie a grupării amidice*.

Repartiția electronică reală este intermediară celei redată cu ajutorul formulelor I și II, legăturile carbon-oxygen și carbon-azot avînd un caracter parțial de dublă legătură, conform formulei III:



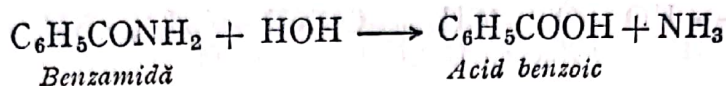
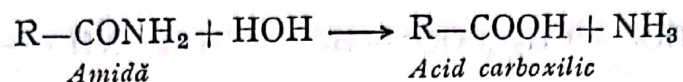
9.1.4. PROPRIETĂȚI CHIMICE

Proprietățile chimice ale amidelor sînt determinate de mezomeria grupării amidice. Această mezomerie explică reactivitatea mai scăzută a dublei legături carbon-oxygen din amide față de cea din carbonil derivați.

De asemenea, faptul că amidele sînt baze foarte slabe se datorește tot implicării perechii de electroni π ai azotului în conjugare și a pierderii prin aceasta a disponibilității de a lega un proton (II și III).

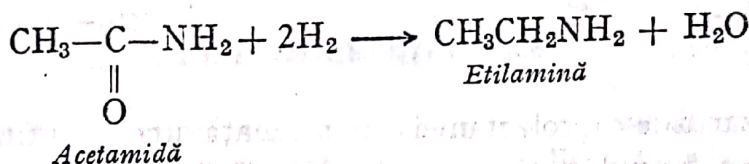
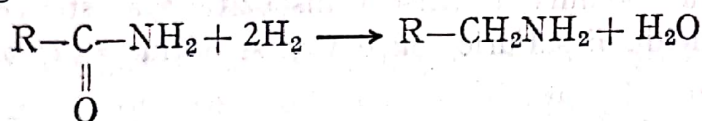
9.1.4.1. REACȚII DE SUBSTITUȚIE

Prin hidroliza acidă sau bazică amidele se transformă în acizi carboxilici:



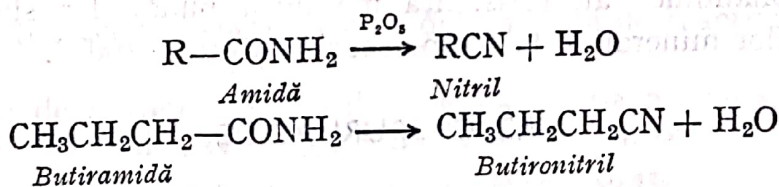
9.1.4.2. REACȚII DE ADIȚIE

Prin hidrogenare catalitică amidele formează amine primare:



9.1.4.3. REACȚII DE ELIMINARE

Prin încălzirea cu agenți deshidratanti (P_2O_5) amidele se deshidratează formând nitrilii corespunzători:



9.1.5. REPREZENTANȚI

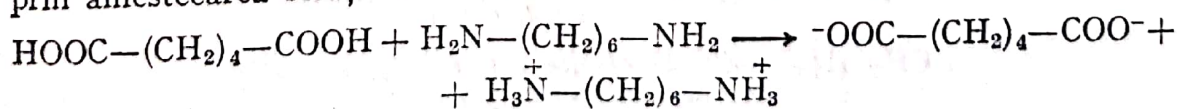
Formamida (HCONH_2) este un lichid incolor cu T_f 210°C (cu descompunere) (T_f $111^\circ\text{C}/20$ mm), solubilă în apă și în solvenți organici.

Acetamida (CH_3CONH_2) este o substanță cristalină cu T_f 82° , solubilă în apă.

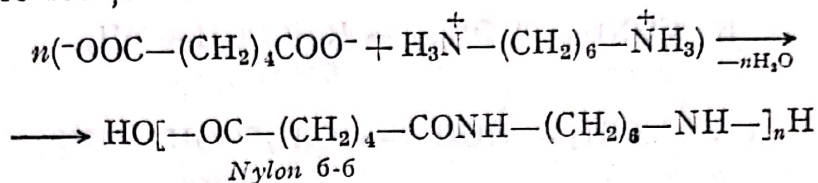
Fibrele poliamidice sînt denumite *nylon*, iar sistemul de numerotare indică natura monomerilor din care sînt obținute.

Astfel, *nylon 6-6* sau polihexametilen-adipamida este o fibră poliamidică, care se obține din hexametilendiamină și acid adipic printr-un proces care decurge în două faze.

În prima fază are loc formarea diadipatului de hexametilendiamoniu prin amestecarea soluțiilor metanolice a celor două componente:

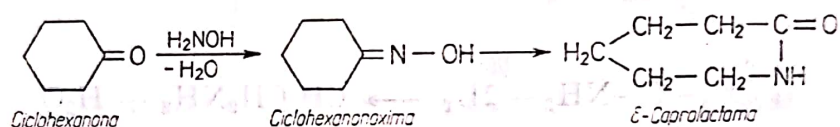


În a doua fază are loc policondensarea sării la 260—280°C și 15 atm cu formarea unui lanț macromolecular filiform poliamidic, avînd valori ale lui n cuprinse între 100 și 200:

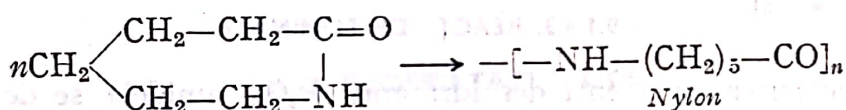


O altă fibră poliamidică este *poli-ε-caproamida* cunoscută sub denumirea de *nylon-6*, *relon*, *capron* sau *perlon*.

Materia primă este ciclohexanona care se condensează cu hidroxilamină formînd ciclohexanonoxima. Printr-o transpoziție a acestei cetoxime, care are loc în prezența acidului sulfuric concentrat se obține *ε-caprolactama*:



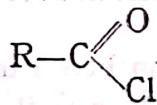
Polimerizarea *ε-caprolactamei*, în prezența unor cantități mici de acid acetic conduce la nylon 6



Firele poliamidice au rezistență mecanică bună, dar sînt sensibile la acțiunea acizilor minerali și la temperaturi peste 80—100°C.

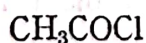
9.2. CLORURI ACIDE

Clorurile acide sînt derivați funcționali ai acizilor carboxilici în care grupa OH este înlocuită cu clor:

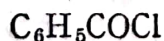


9.2.1. NOMENCLATURĂ

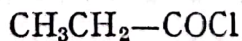
Clorurile acide se denumesc indicînd: clorură a acidului obținut prin hidroliza sa, sau clorura de acil (RCO). De exemplu:



Clorură a acidului acetic
clorură de acetil



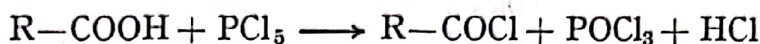
Clorură a acidului benzoic
clorură de benzoil



Clorură a acidului propionic
clorură de propionil

9.2.2. METODE DE PREPARARE

1) *Tratarea acizilor carboxilici cu pentaclorură de fosfor, la încălzire:*



*Clorură de
fosforil*



Acid acetic

Clorură de acetil

2) *Încălzirea acizilor carboxilici cu clorură de tionil:*



Clorură de tionil

Avantajul acestei metode constă în obținerea unui produs de reacție pur, produșii secundari părăsind sistemul fiind gazeși (SO_2 și HCl).

9.2.3. PROPRIETĂȚI FIZICE

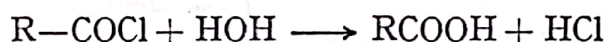
Clorurile acizilor inferiori sînt lichide cu miros înțepător, care fumegă la aer, iar ale acizilor superiori sînt substanțe solide. Punctele de fierbere sînt mai scăzute decît ale acizilor corespunzători. Sînt insolubile în apă, cu care reacționează.

9.2.4. PROPRIETĂȚI CHIMICE

Instabilitatea acestor compuși este determinată de reactivitatea lor deosebită.

În funcție de natura substratului asupra căruia acționează, acilîndu-l, formează acizi carboxilici, esteri, anhidride, amide sau cetone.

1) *Hidroliza clorurilor acide are loc la simpla încălzire cu apă*



Clorură de acil

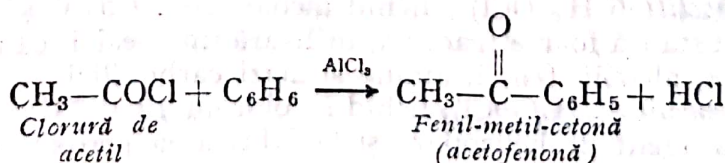
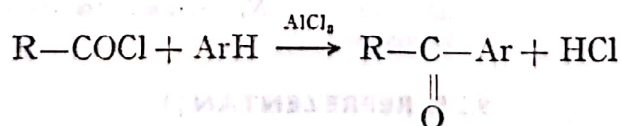
Acid carboxilic



Clorură de acetil

Acid acetic

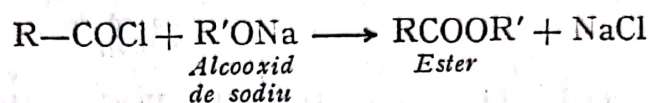
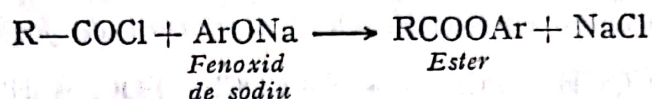
2) *Reacționează cu hidrocarburile aromatice în prezența clorurii de aluminiu anhidre formînd cetone (reacția Friedel-Crafts)*



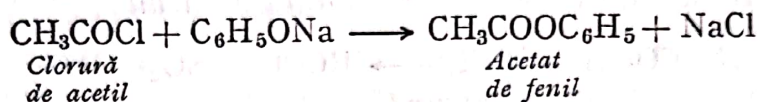
*Clorură de
acetil*

*Fenil-metil-cetonă
(acetofenonă)*

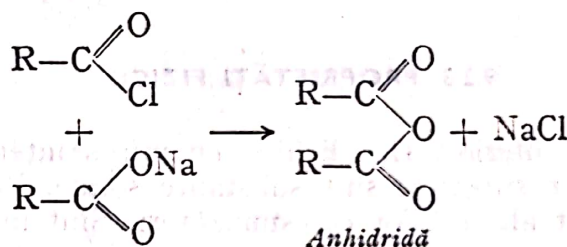
3) Clorurile de acil reacționează cu alcoxizi și fenoxizi de sodiu formând esteri:



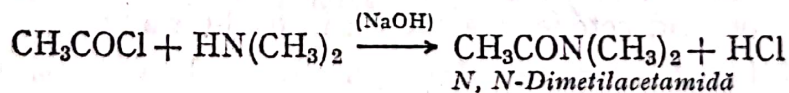
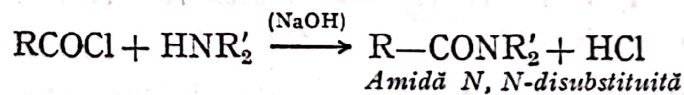
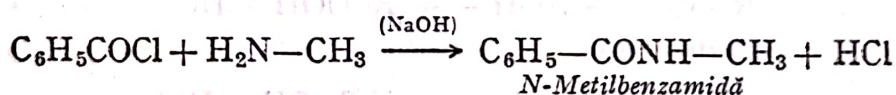
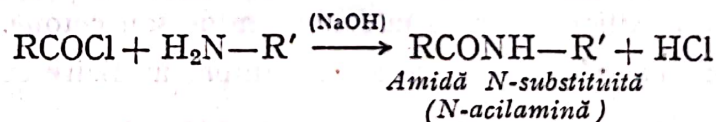
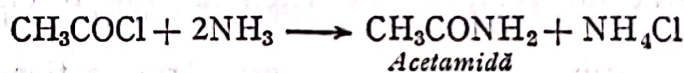
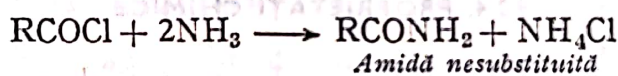
Această reacție are o deosebită importanță pentru acilarea fenolilor, esterii fenolici neputând fi obținuți prin esterificare:



4) Prin tratarea clorurilor acide cu săruri de sodiu ale acizilor carboxilici se formează anhidridele acizilor carboxilici puri:



5) Prin tratarea cu amoniac, amine primare sau secundare se obțin amide:



9.2.5. REPREZENTANȚI

Clorura de acetil (CH_3COCl), lichid incolor cu T_f 51°C și cu miros înțepător. Este o substanță foarte reactivă, utilizată, în special, ca agent de acetilare pentru arene, alcooli, fenoli, amine și acizi carboxilici.

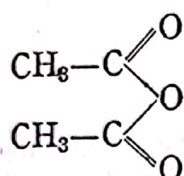
Clorura de benzoil ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$), lichid incolor cu T_f 197°C cu miros iritant. Este utilizată ca agent de benzoilare și la fabricarea peroxidului de benzoil.

9.3. ANHIDRIDE

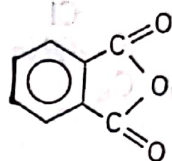
Anhidridele sînt derivați funcționali ai acizilor carboxilici, obținuți prin eliminarea unei molecule de apă între două grupări carboxil și au formula generală: $(\text{RCO})_2\text{O}$

9.3.1. NOMENCLATURĂ

Anhidridele se denumesc indicînd: anhidridă a acidului obținut prin hidroliza sa, sau în numele radicalului acil (RCO) se înlocuiește sufixul *il* cu *anhidridă*. De exemplu:



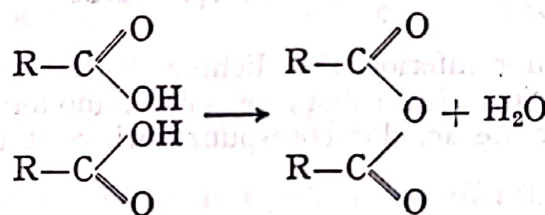
Anhidridă acetică sau
acetanhidridă



Anhidridă ftalică
ftalanhidridă

9.3.2. METODE DE PREPARARE

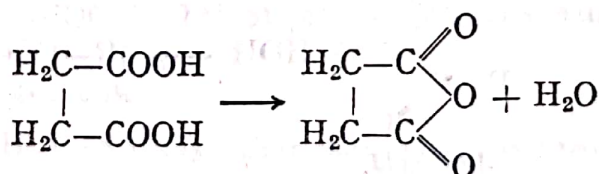
1) Deshidratarea acizilor carboxilici la încălzire:



Acid carboxilic Anhidridă

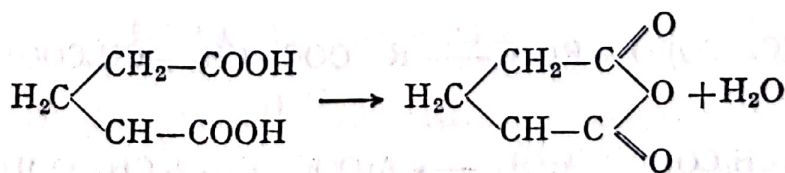
În cazul acizilor monocarboxilici la reacție participă două molecule de acid.

În cazul acizilor 1,4 sau 1,5-dicarboxilici, eliminarea apei are loc intramolecular, ducînd la formarea unei anhidride ciclice:



Acid succinic

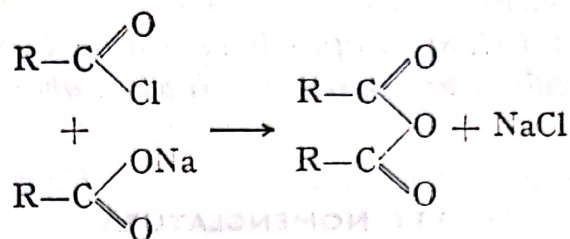
Anhidridă
succinică



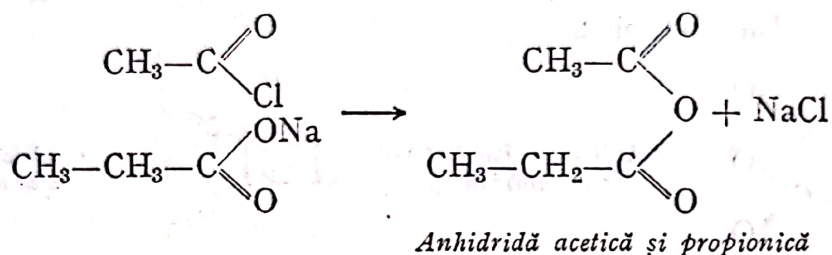
Acid glutaric

Anhidridă glutarică

2) Prin încălzirea clorurilor de acil cu săruri de sodiu ale acizilor carboxilici:



Această metodă este importantă mai ales pentru obținerea anhidridelor mixte:



Această reacție explică de ce la oxidarea benzenului și a naftalinei nu se obțin acizii maleic respectiv ftalic, ci anhidridele lor.

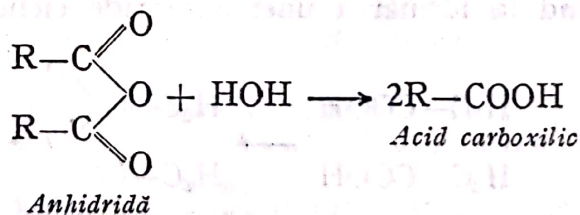
9.3.3. PROPRIETĂȚI FIZICE

Anhidridele acizilor inferiori sînt lichide distilabile, cu miros înțepător, iar ale acizilor superiori sînt substanțe solide, inodore, punctele de topire fiind superioare celor ale acizilor corespunzători. Sînt insolubile în apă, dar reacționează cu apa.

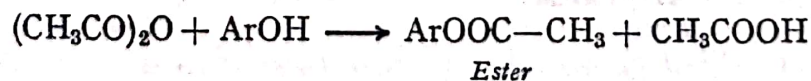
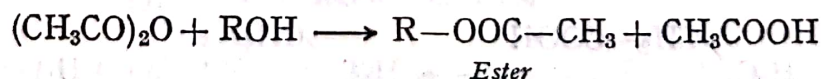
9.3.4. PROPRIETĂȚI CHIMICE

Ca și clorurile acide, anhidridele sînt compuși reactivi servind ca agenți de acilare pentru diferiți compuși organici.

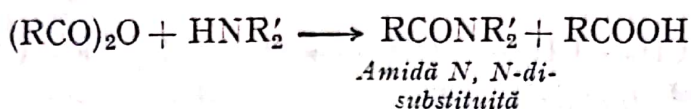
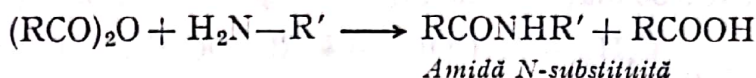
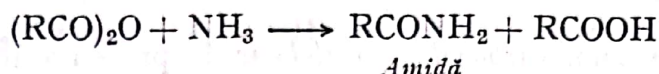
1) Hidroliza în mediu acid sau bazic le transformă în acizi carboxilici:



2) Acilarea alcoolilor și fenolilor decurge prin tratarea anhidridelor cu alcoolii sau fenoli:



3) *Acilarea amoniacului, aminelor primare și secundare* decurge analog acilării acestor compuși cu cloruri acide, dar mai puțin energetic:



Această reacție reprezintă modul de protejare al grupării aminice.

9.3.5. REPREZENTANȚI

Anhidrida acetică $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$, lichid cu T_f 140°C, este cel mai utilizat agent de acetilare. Este folosită la fabricarea unor medicamente, coloranți și a acetatului de celuloză.

Anhidrida ftalică $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{O}$, substanță cristalină cu T_t 130°C, se obține la încălzirea acidului ftalic puțin peste punctul său de fierbere (208°C). Este folosită în sinteza organică, la fabricarea unor coloranți, a rășinilor sintetice (alchidali, gliptali) și a unor esteri utilizați ca plastifianți.

9.4. ESTERI

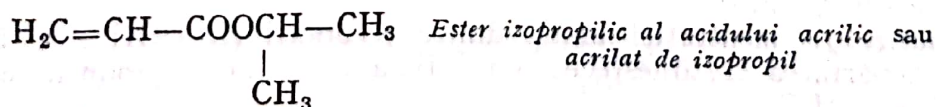
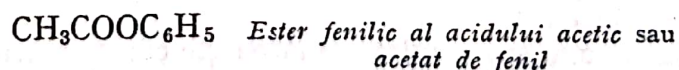
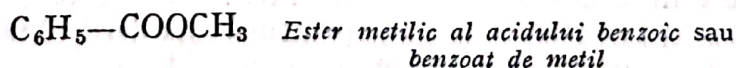
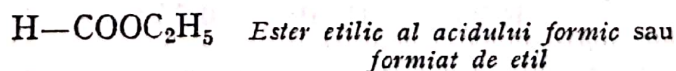
Esterii sînt derivați funcționali ai acizilor carboxilici în care grupa hidroxil este înlocuită cu gruparea $\text{R}'\text{O}$ și au formula generală:



9.4.1. NOMENCLATURĂ

Esterii se denumesc astfel: ester, numele radicalului R' la care se adaugă sufixul *ic* al acidului RCOOH (obținut prin hidroliza esterului), sau carboxilat ($\text{RCOO}-$) de R' (numele radicalului).

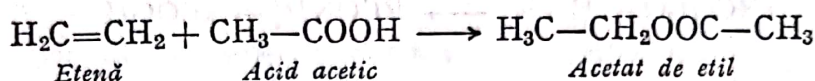
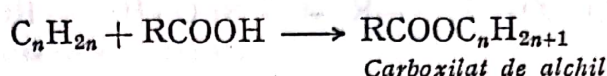
De exemplu:



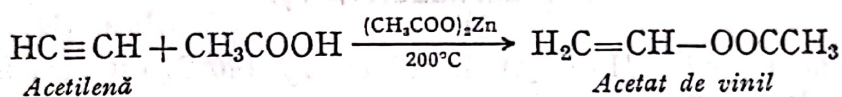
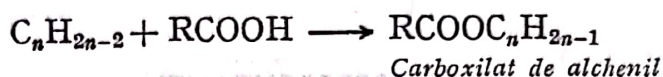
9.4.2. METODE DE PREPARARE

9.4.2.1. METODE BAZATE PE REACȚII DE ADIȚIE

1) Prin adiția acizilor carboxilici la alchene, în prezența acidului sulfuric, se obțin esteri (carboxilați de alchil):

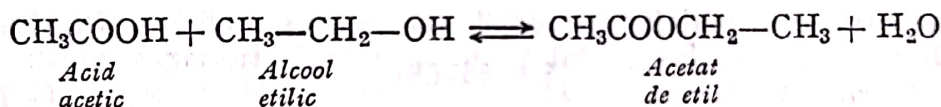
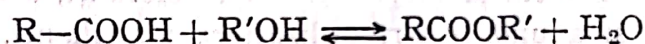


2) Adiția acizilor carboxilici la alchine conduce la carboxilați de alchenil:



9.4.2.2. METODE BAZATE PE REACȚII DE SUBSTITUȚIE

1) Cea mai utilizată metodă de preparare a esterilor este acilarea alcoolilor cu acizi carboxilici (esterificarea):



Esterificarea este o reacție reversibilă.

Dacă se pornește de la un mol de acid și un mol de alcool, după stabilirea echilibrului, amestecul de reacție este format din 0,66 moli ester, 0,66 moli apă, 0,33 moli acid și 0,33 moli alcool. La același amestec de reacție se ajunge, după stabilirea echilibrului, și dacă se pornește de la un mol de ester și 1 mol de apă.

La echilibru reacția nu încetează, dar compoziția amestecului de reacție rămâne constantă, deoarece viteza reacției de esterificare este egală cu cea a vitezei de hidroliză a esterului.

Aplicînd legea acțiunii maselor la reacția de esterificare obținem:

$$K = \frac{[RCOOR'] [H_2O]}{[RCOOH] [R'OH]} = \frac{0,66 \times 0,66}{0,33 \times 0,33} = 4$$

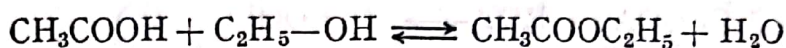
Deoarece echilibrul reacției variază cu temperatura, determinarea constantei de echilibru (K) se face la o temperatură standard ($25^\circ C$).

Pentru procesul de esterificare, la temperatura de $25^\circ C$, constanta de echilibru este egală cu 4.

Din relația de mai sus rezultă următoarele căi de mărire a randamentului reacției de esterificare:

- mărirea concentrației unuia dintre reactanți ($RCOOH$ sau $R'OH$);
- îndepărtarea din amestecul de reacție a unuia dintre produșii de reacție ($RCOOR'$ sau H_2O).

Esterificarea acizilor carboxilici este o reacție foarte lentă. Așa de exemplu echilibrul reacției dintre acid acetic și etanol:



la temperatura camerei se stabilește în 16 ani.

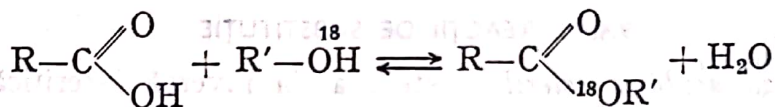
Mărirea vitezei de reacție se poate realiza prin:

— ridicarea temperaturii (în exemplul de mai sus la 150°C echilibrul se stabilește în 1—2 zile);

— utilizarea catalizatorilor acizi (H_2SO_4 , HCl).

În exemplul dat lucrând la 100°C și în prezența acidului sulfuric echilibrul se stabilește în 3—4 ore.

În reacția de esterificare alături de ester (produsul principal) se formează și apă (produsul secundar). La formarea apei contribuie gruparea OH carboxilică și hidrogenul grupării OH alcoolice. Verificarea acestei comportări s-a făcut prin utilizarea pentru esterificare a unui alcool a cărui grupare hidroxilică conținea izotopul ^{18}O



Dintre produșii reacției de esterificare numai esterul conținea ^{18}O .

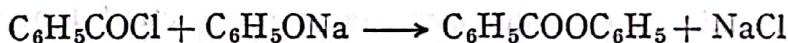
2) *Acilarea indirectă a alcoolilor și fenolilor* reprezintă o altă cale de obținere a esterilor, constând în tratarea alcooxizilor sau fenoxizilor de sodiu cu cloruri acide:



Clorură
de acetyl

Etoxid
de sodiu

Acetat
de etil



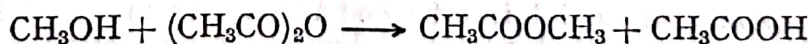
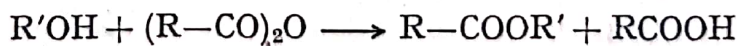
Clorură
de benzoil

Fenoxid
de sodiu

Benzoat
de fenil

Această reacție prezintă o importanță deosebită în cazul fenolilor pentru care esterificarea nu este posibilă.

3) *Acilarea alcoolilor sau fenolilor* poate avea loc direct în cazul utilizării anhidridelor ca agenți de acilare:

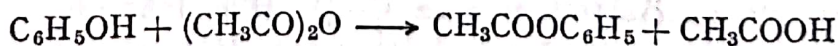


Alcool
metilic

Anhidridă
acetică

Acetat
de metil

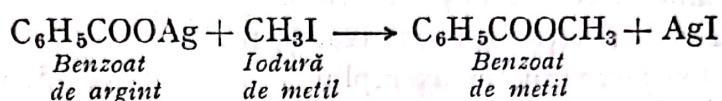
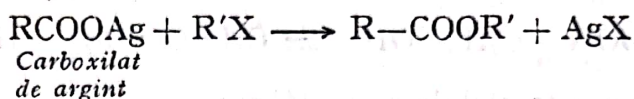
Acid
acetic



Fenol

Acetat
de fenil

4) Prin tratarea sărurilor de argint sau potasiu ale acizilor carboxilici cu derivați halogenați reactivi se formează esteri:



9.4.3. PROPRIETĂȚI FIZICE

Esterii sînt substanțe lichide sau solide, insolubile în apă, dar solubile în solvenți organici. Ei au puncte de fierbere inferioare acizilor și alcoolilor din care provin, datorită lipsei legăturilor de hidrogen. Mulți esteri au miros plăcut de fructe sau flori.

9.4.4. PROPRIETĂȚI CHIMICE

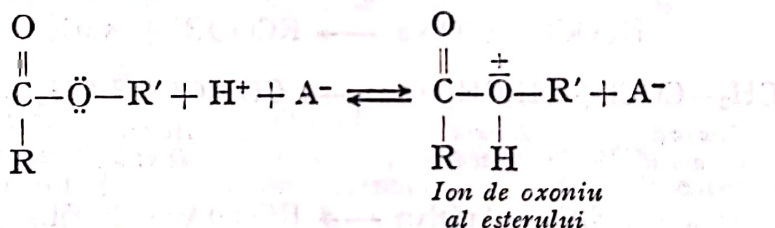
9.4.4.1. REACȚII DE SUBSTITUȚIE

1) Hidroliza acidă a esterilor este reacția inversă esterificării:

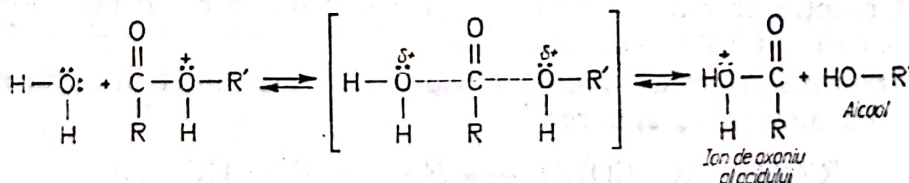


Mecanismul acestei reacții este cel al unei substituții nucleofile dimoleculare ($\text{S}_{\text{N}}2$), decurgînd în modul următor:

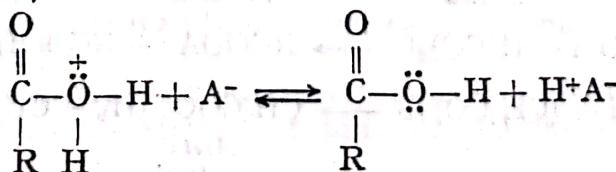
Sub acțiunea catalizatorului acid (HA) asupra esterului se formează ionul de oxoniu al esterului:



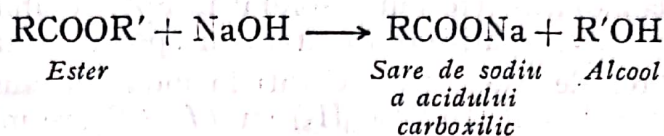
Ionul de oxoniu al esterului este atacat de reactantul nucleofil (apa), formînd în etapa lentă (determinantă a vitezei de reacție) starea de tranziție care, apoi, generează ionul de oxoniu al acidului ca rezultat al formării respectiv scindării totale a legăturilor carbon-oxigen.



Ionul de oxoniu al acidului, intermediar ionic-instabil, se stabilizează expulzînd un proton, formînd acidul carboxilic și regenerînd catalizatorul (cu anionul acidului):



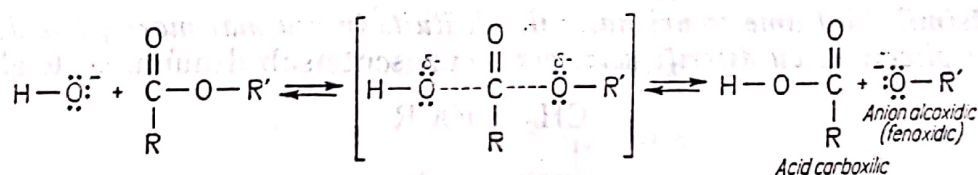
2) Hidroliza cu baze a esterilor este cunoscută sub denumirea de *saponificare*, prin analogie cu hidroliza bazică a grăsimilor (esteri ai glicerinei cu acizi grași), când alături de glicerină se formează săruri ale acizilor grași (săpunuri):



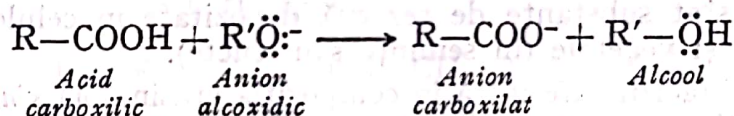
Spre deosebire de hidroliza acidă a esterilor, cea bazică nu este o reacție reversibilă.

Mecanismul hidrolizei bazice a esterilor este de substituție nucleofilă dimoleculară ($\text{S}_{\text{N}}2$) și poate fi redat astfel:

Substratul (esterul) este atacat de către ionul hidroxid (reactantul nucleofil), în faza lentă, formându-se o stare de tranziție, din care se scindează, apoi, anionul alcooxidic (sau fenoxidic):



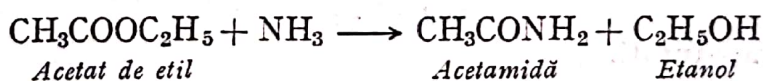
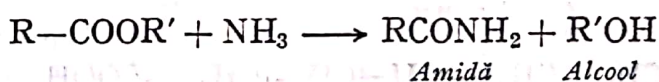
Anionul alcooxidic — bază tare, acceptă un proton de la acidul carboxilic format, rezultând alcoolul și sarea acidului carboxilic cu metalul bazei utilizate:



Această ultimă etapă a hidrolizei bazice a esterilor este ireversibilă, determinând astfel ireversibilitatea întregului proces de hidroliză bazică a esterilor.

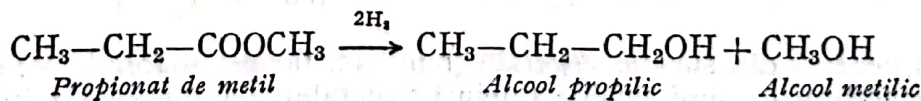
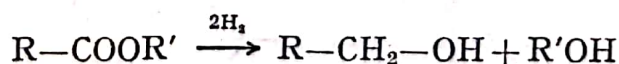
Trebuie menționat faptul că hidroliza bazică a esterilor nu este o reacție catalitică, deoarece baza este consumată pentru a forma sarea acidului și, deci, nu se regenerează.

3) Prin tratarea esterilor cu amoniac se formează amide:



9.4.4.2. REACȚII DE ADIȚIE

Reducerea esterilor are loc cu sodiu și alcool sau catalitic, având ca rezultat formarea unui amestec de doi alcooli:



Reacția are o deosebită importanță în cazul reducerii grăsimilor în vederea obținerii alcoolilor grași.

9.4.5. REPREZENTANȚI

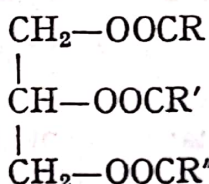
Acetatul de etil ($\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$) este un lichid incolor cu T_f $77,15^\circ\text{C}$, cu miros plăcut, inflamabil, foarte puțin solubil în apă, solubil în solvenți organici. Este un bun solvent utilizat ca atare în special în industria lacurilor.

Esterii cu miros de fructe sînt folosiți în industria alimentară ca esențe de fructe: formiatul de etil (HCOOC_2H_5) cu T_f 54°C are miros de rom, butiratul de etil ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$) cu T_f 121°C are miros de ananas, izovalerianatul de etil $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{COOC}_2\text{H}_5$ are miros de mere etc.

Ftalatul de butil ($\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOC}_4\text{H}_9)_2$) cu T_f $216^\circ/20$ mm este utilizat ca plastifiant pentru mase plastice, precum și ca mijloc de protecție împotriva țințarilor.

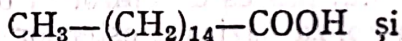
9.4.5.1. GRĂSIMI

Grăsimile sînt amestecuri naturale alcătuite în cea mai mare parte din esteri mici ai glicerinei cu diferiți acizi grași cunoscute sub denumirea de gliceride:

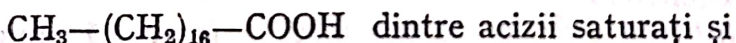


Grăsimile sînt substanțe de rezervă depozitate în celulele animale (în țesutul adipos) și vegetale (în semințe sau fructe).

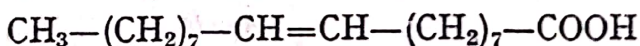
Acizii grași (acizii care intră în compoziția grăsimilor) sînt acizi monocarboxilici, saturați sau nesaturați, cu catenă liniară și număr par de atomi de carbon (C_4-C_{24}). Dintre aceștia cei mai răspîndiți în grăsimi sînt:



Acidul palmitic



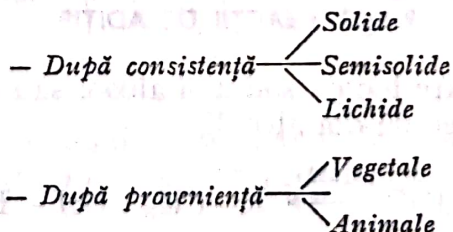
Acidul stearic



Acidul oleic

dintre acizii nesaturați.

Grăsimile se împart după următoarele criterii:



În general din sursele vegetale (bumbac, floarea-soarelui, porumb, cocos etc.) se extrag grăsimi lichide (uleiuri vegetale), iar din cele animale (lapte, slănină, osînză) grăsimi solide. Există și excepții, ca de exemplu uleiul de pește — lichid sau untul de cocos — solid.

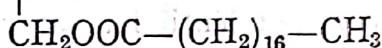
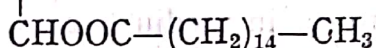
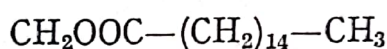
Grăsimile lichide conțin un procent mare de resturi de acizi nesaturați, în timp ce în grăsimile solide predomină cei saturați.

Uleiurile vegetale se obțin prin presarea semințelor (fructelor) sau, prin extracție cu solvenți. Grăsimile animale se obțin prin topirea țesutului animal care le conține (untură, seu) sau prin centrifugare (untul).

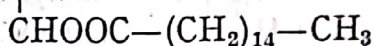
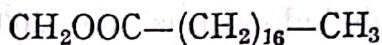
După extracție, grăsimile sînt supuse unui proces de purificare pentru separarea de fosfatide, acizi liberi etc.

Structura grăsimilor (gliceridelor) este foarte variată, atît datorită variației acizilor care participă la formarea lor, cît și proporției diferite a acestora în diferitele gliceride.

Foarte rar se întîlnesc esteri ai glicerinei cu un singur acid gras, de obicei gliceridele fiind esteri micști. De exemplu:



Dipalmito-stearina



Oleo-palmito-stearina

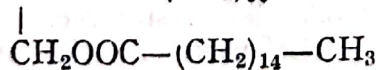
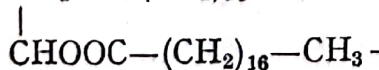
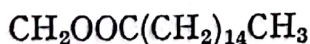
Trebuie menționat și faptul că orice grăsime naturală reprezintă la rîndul său un amestec de gliceride mixte. Așa de exemplu seul de bou este compus din: oleo-palmito-stearină (32%), dioleo-palmitină (23%), oleo-dipalmitină (15%), dioleo-stearină (11%) și alte gliceride mixte în cantitate mai mică.

Proprietăți fizice. Grăsimile — solide, semisolidе sau lichide — fiind amestecuri neomogene de gliceride mixte nu au puncte de topire fixe, ci se înmoaie și apoi se topesc sau se congelează în intervale de temperatură. Sînt insolubile în apă, cu care formează emulsii, dar sînt solubile în solvenți organici (benzen, toluen, cloroform, acetona, eter etc.).

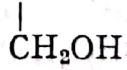
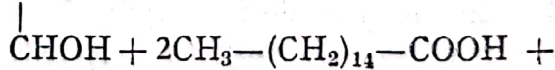
Proprietăți chimice

1) *Hidroliza.* Principala proprietate chimică a gliceridelor este hidroliza. Condițiile de efectuare a acestei reacții depind de scopul urmărit.

Astfel dacă prin hidroliza grăsimii se urmărește obținerea acizilor grași se folosește drept catalizator acidul sulfuric:

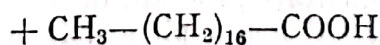


Dipalmito-stearină



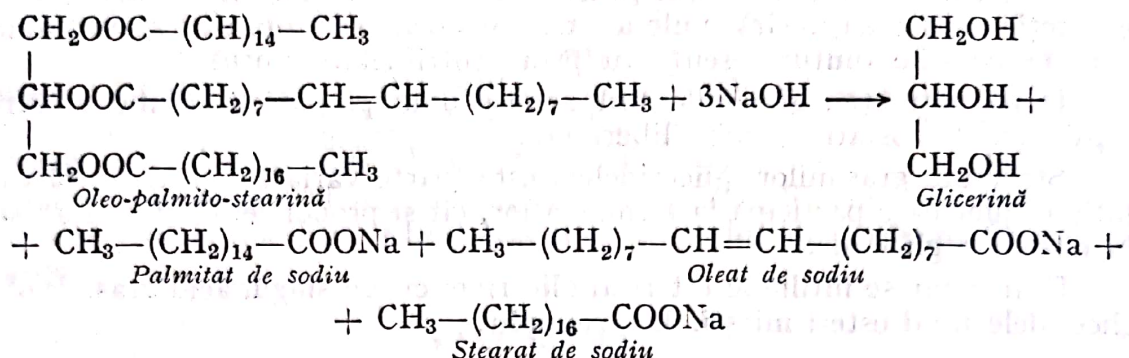
Glicerină

*Acid
palmitic*



Acid stearic

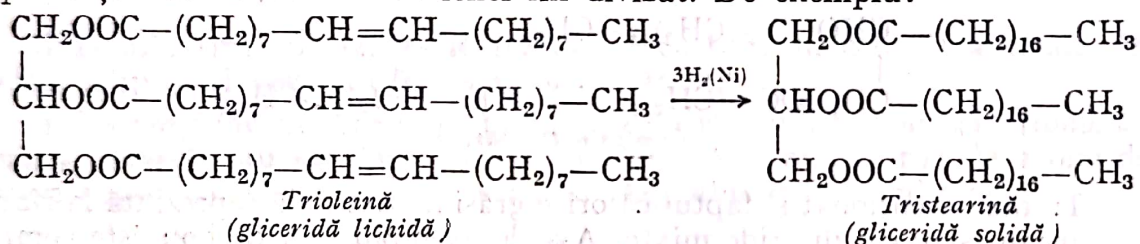
Dacă însă prin hidroliza grăsimii se urmărește obținerea de săpun, se folosesc catalizatori bazici, de exemplu hidroxidul de sodiu care, pe lângă acțiunea catalitică, transformă și acizii grași în săruri (săpunuri):



Sărurile astfel obținute sînt folosite ca săpunuri, de unde și denumirea de saponificare pentru hidroliza în mediu bazic a esterilor.

2) *Hidrogenarea grăsimilor* constă în transformarea resturilor de acizi nesaturați din grăsimi în corespondenții lor saturați. Prin aceasta se realizează ridicarea intervalului de topire a grăsimii și deci transformarea uleiurilor vegetale în grăsimi solide.

Procesul are loc prin barbotarea de hidrogen, la 150—200°C și 2—15 atm în prezența catalizatorilor de nichel fin divizat. De exemplu:



Acest proces este practicat industrial pentru mărirea bazei de grăsimi solide sau pentru valorificarea alimentară a unor grăsimi cu grad mare de nesaturare impropriu consumului alimentar.

O dispersie solidă de grăsime vegetală hidrogenată amestecată cu lapte, vitamine și coloranți este margarina sau untul vegetal.

3) *Sicativarea grăsimilor*. Grăsimile lichide (uleiuri de in, cîneapă sau floarea-soarelui) au proprietatea de a forma, sub acțiunea oxigenului din aer, pelicule dure, transparente, insolubile în solvenți organici și rezistente la intemperii.

Această proprietate este determinată de posibilitatea polimerizării acizilor grași nesaturați.

După comportarea la sicativare, uleiurile sînt:

— *sicative*, care formează pelicule rezistente în maximum 24 ore (ulei de in, ulei de tung);

— *semisicative*, care formează pelicule slabe și în timp îndelungat (ulei de bumbac, ulei de rapiță);

— *nesicative*, care nu formează pelicule (ulei de măsline).

Cele mai răspîndite lacuri și vopsele au la bază uleiuri sicative.

Grăsimile sînt componente de bază ale alimentației umane, rația zilnică a unui adult fiind de circa 100 g grăsime. De aceea în cea mai mare parte grăsimile sînt folosite în alimentație. Ele au, de asemenea, importante utilizări în farmacie și cosmetică, la tăbăcirea pieilor, la fabricarea săpunurilor și a altor agenți tensioactivi, a lacurilor și vopselelor.

9.4.5.2. SĂPUNURI

Săpunurile sînt săruri cu diferite metale ale acizilor monocarboxilici superiori cu peste opt atomi de carbon.

Cele mai importante sînt săpunurile de sodiu (solide) și de potasiu (lichide), ambele fiind solubile în apă. Aceste săpunuri se obțin la hidroliza în mediu bazic a grăsimilor alături de glicerină (vezi grăsimi).

Săpunurile de aluminiu, calciu și sodiu amestecate cu uleiuri de uns (din petrol) sînt folosite ca unsori consistente.

Săpunurile de plumb sînt lipicioase și se utilizează la prepararea pastelor adezive.

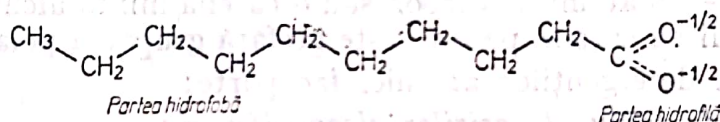
Datorită insolubilității în apă a săpunurilor de calciu și magneziu apele dure (calcaroase) nu sînt bune la spălat cu săpun.

Puterea de spălare a săpunurilor se datorește structurii moleculelor de săpun care în apă sînt ionizate



Anionul acidului este alcătuit din două părți care au comportări diferite față de apă:

- *radicalul alchil* (R), care este lipsit de afinitate față de apă, reprezentînd partea hidrofobă a ionului;
- *gruparea polară* COO^- , care posedă afinitate față de apă și reprezintă partea hidrofilă a ionului:



Prezența în anion a celor două părți cu caracteristici contrare conferă săpunului proprietăți tensioactive — deci capacitatea de a modifica tensiunea superficială a lichidelor în care este dizolvat — și prin aceasta capacitatea de spălare.

Cînd se dizolvă în apă un săpun, anionii săi au tendința de a se acumula la suprafața lichidului, orientîndu-se cu grupările carboxil înspre apă.

Gruparea carboxilat fiind hidrofilă se dizolvă, iar catena hidrocarbonată — hidrofobă — rămîne în afara soluției. În același timp în soluție se formează agregate de anioni denumite *micele* (fig. 7).

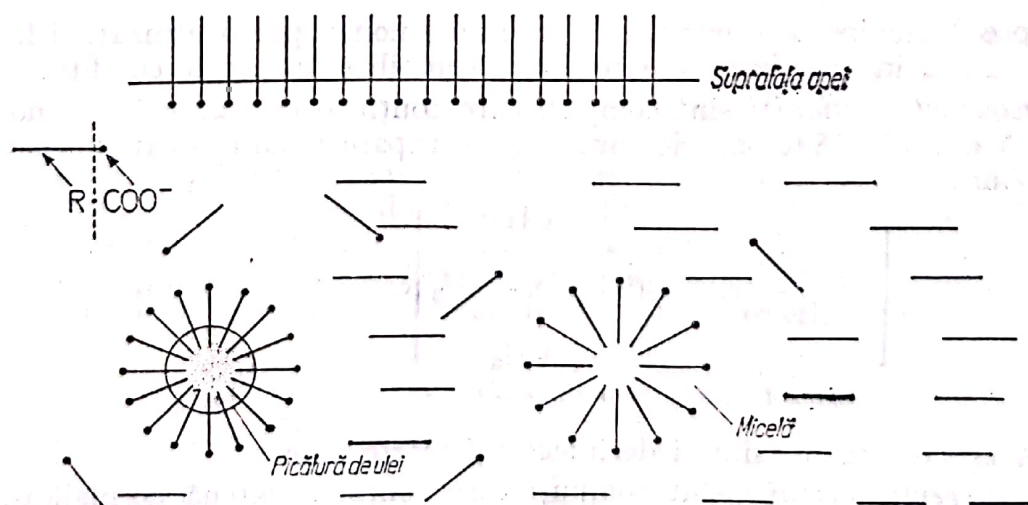


Fig. 7. Orientarea moleculelor de săpun în apă.

Dacă soluția de săpun vine în contact cu un lichid insolubil în apă (grăsime lichidă, ulei mineral etc.), anionul săpunului se orientează cu partea hidrofobă spre lichidul insolubil (grăsimea) și cu partea hidrofilă spre apă. Astfel lichidul insolubil se împarte în particule foarte mici care se împrăstie în soluția de săpun, formînd cu apa o emulsie relativ stabilă. Dacă în această emulsie se introduce aer (de exemplu prin agitare) se formează spumă. Datorită emulsionării lichidul nemiscibil formează cu apa un sistem omogen și, în procesul de spălare, este îndepărtat ușor.

9.4.5.3. DETERGENȚI

Imposibilitatea asigurării necesarului de săpun datorită creșterii consumului de săpun, a determinat descoperirea *detergenților* — compuși organici sintetici cu proprietăți tensio-active (ca și săpunurile). Capacitatea de spălare a detergenților este superioară celei a săpunurilor.

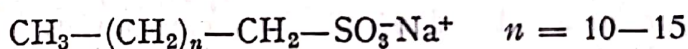
În funcție de proprietățile pe care le au — și deci de întrebuințări — agenții activi de suprafață (agenții tensioactivi) se clasifică în: *detergenți* (agenți de spălare), *agenți de dispersie*, *agenți de spumare* și *agenți de udare*.

O altă clasificare, care are la bază capacitatea lor de ionizare, îi împarte în: *neionici* și *ionici*, care la rîndul lor se subîmpart în: *anionici*, *cationici* și *amfolitici*.

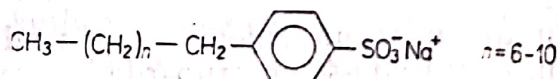
Detergenții anionici sînt compuși care conțin o catenă alchilică normală formată din 12—18 atomi de carbon sau o catenă mixtă alchilarilică alcătuită din 8—12 atomi de carbon pe care este grefată gruparea polară —SO₃⁻.

Din grupa detergenților anionici fac parte:

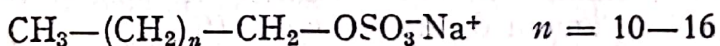
— *săruri de sodiu ale acizilor alcansulfonici*:



— *săruri de sodiu ale acizilor alchilarensulfonici*:

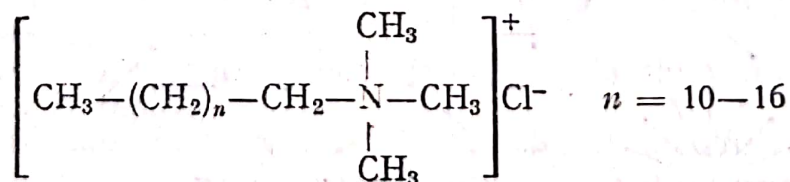


— *sulfați de alchil și sodiu*:



Spre deosebire de săpunuri, detergenții anionici pot fi utilizați și în soluție acidă sau în apă dură, deoarece sînt solubili și în aceste condiții.

Detergenții cationici sînt compuși care conțin o catenă alchilică normală formată din 12—18 atomi de carbon și o grupare polară — cation cuaternar de amoniu



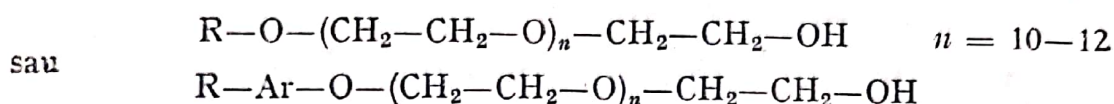
Clorură de alchil-trimetilamoniu

Acești detergenți sînt și dezinfectanți foarte buni.

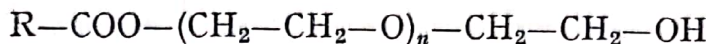
Detergenții neionici sînt compuși care conțin o catenă normală pe care sînt grefate grupări polare neionice de tip etoxi și o grupare hidroxitterminală.

Din grupa detergentilor neionici fac parte:

— hidroxieteripolieteroxilați:



— hidroxiesteripolieteroxilați:



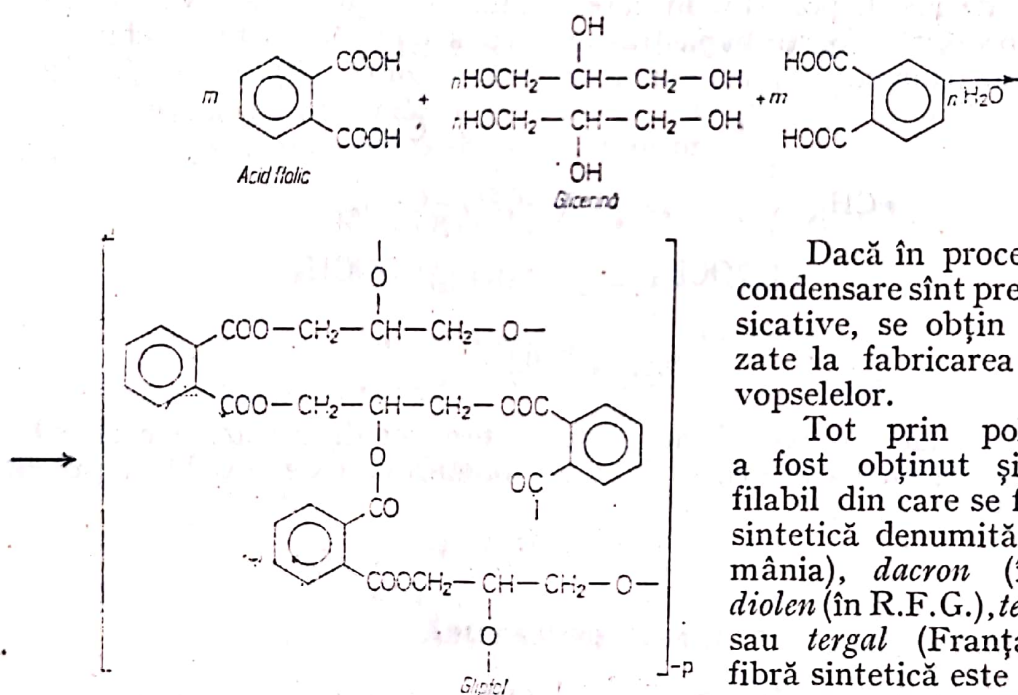
Ațiunea acestor detergenți este independentă de pH-ul soluției sau de prezența altor ioni.

9.4.5.4. ESTERI MACROMOLECULARI

Esterii macromoleculari pot fi obținuți prin:

1) Policondensarea acizilor dicarboxilici (acid oxalic, acid succinic, acid ftalic, acid tereftalic etc.) cu polioli (etilenglicol, glicerină etc.). Poliesterii, astfel obținuți, au structură liniară sau tridimensională în funcție de numărul grupărilor funcționale din acid și alcool.

Astfel din acid ftalic și glicerină se obțin gliptalii sau rășinile gliptalice cu structură tridimensională:

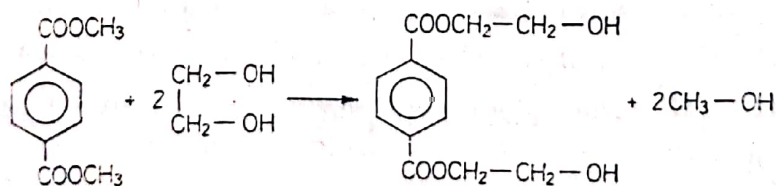


Dacă în procesul de policondensare sînt prezente uleiuri sicative, se obțin rășini utilizate la fabricarea lacurilor și vopselelor.

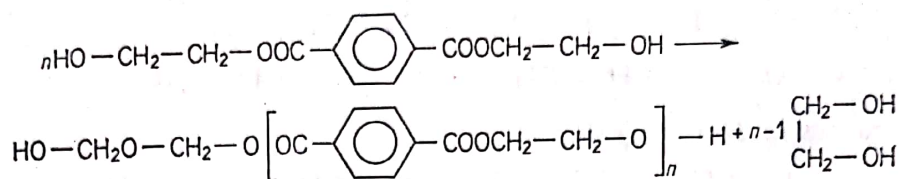
Tot prin policondensare a fost obținut și poliesterul filabil din care se fabrică fibra sintetică denumită: *teron* (România), *dacron* (în S.U.A.), *diolen* (în R.F.G.), *teritol* (Italia) sau *tergal* (Franța). Această fibră sintetică este utilizată ca înlocuitor al lînii. Pentru fabri-

carea acestui poliester, numit și polietilentereftalat, se policondensează etilenglicolul cu acid tereftalic sau cu dimetiltereftalat, care reacționează mai ușor decît acidul. Sinteza decurge în două faze și anume:

Prima fază — transesterificarea — se realizează la temperatura de 215—235°C și are ca rezultat formarea dietilenglicoltereftalatului:



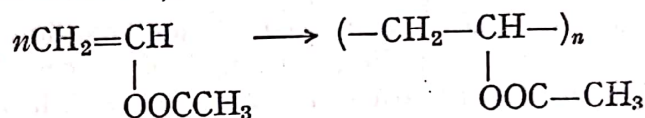
Faza a doua constă în policondensarea dietilenglicoltereftalatului la 280°C, sub vid și are ca rezultat formarea polietilentereftalatului:



n avînd valori cuprinse în intervalul 100—300.

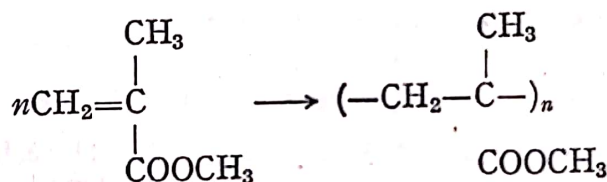
2) O altă categorie de poliesteri se obțin prin polimerizarea unor monomeri vinilici care conțin ca substituent o grupare esterică.

Astfel prin polimerizarea acetatului de vinil se obține poliacetatul de vinil, polymer care prezintă o bună adezivitate față de hîrtie, piele, sticlă, textile, cauciuc și se utilizează la obținerea adezivilor, lacurilor și vopselelor



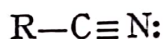
Masa moleculară este de ordinul 14 000—40 000.

De asemenea, prin polimerizarea metacrilatului de metil se obține poli-metacrilatul de metil, poliester în care gradul de polimerizare variază între 500—1 000, prezintă o foarte bună transparență și o bună rezistență chimică și mecanică. Este cunoscut sub denumirea de *sticlă organică*, *stiplex* sau *plexiglas*.



9.5. NITRILI

Nitrilii (cianurile organice) sînt derivați funcționali ai acizilor carboxilici rezultați prin înlocuirea grupării OH și a atomului de oxigen dublu legat din acizii carboxilici cu azot



9.5.1. NOMENCLATURĂ

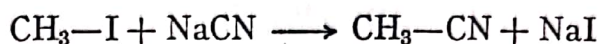
Nitrilii se numesc astfel: nitril al acidului obținut prin hidroliza sa, prefix corespunzător rădăcinii denumirii acidului carboxilic la care se adaugă sufixul *nitril*, cianură de R (numele radicalului de care se leagă gruparea cian). De exemplu:

CH_3-CN	Nitril al acidului acetic, acetonitril sau cianură de metil
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CN}$	Nitril al acidului benzoic, benzonitril sau cianură de fenil
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CN}$	Nitril al acidului acrilic, acrilonitril sau cianură de vinil
$\text{CH}_3-\text{CH}-\text{CN}$ CH_3	Nitril al acidului izobutiric, izobutironitril sau cianură de izopropil

9.5.2. METODE DE PREPARARE

9.5.2.1. METODE BAZATE PE REACȚII DE SUBSTITUȚIE

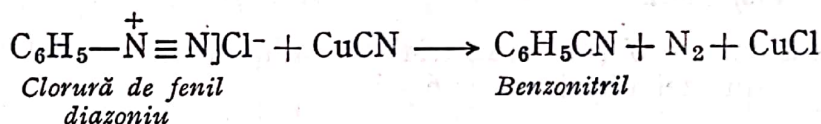
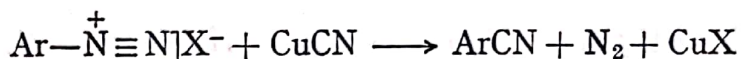
1) Prin tratarea derivaților halogenați alifatici cu cianuri alcaline se obțin nitrilii corespunzători, care conțin un atom de carbon în plus față de derivatul halogenat inițial:



Iodură
de metil

Acetonitril

2) Nitrilii aromatici se obțin prin descompunerea sărurilor de diazoniu în prezența cianurii cuproase:

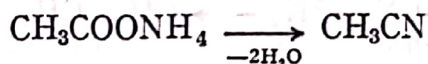
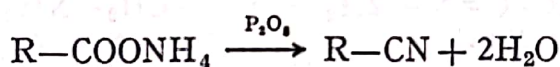


Clorură de fenil
diazoniu

Benzonitril

9.5.2.2. METODE BAZATE PE REACȚII DE ELIMINARE

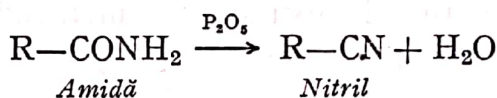
1) Deshidratarea totală a sărurilor de amoniu ale acizilor carboxilici, la încălzire în prezența pentoxidului de difosfor:



Acetat de amoniu

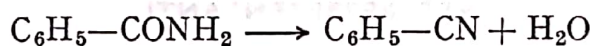
Acetonitril

2) Deshidratarea la încălzire în prezență de pentoxid de difosfor a amidelor:



Amidă

Nitril



Benzamidă

Benzonitril

9.5.3. PROPRIETĂȚI FIZICE

Nitrilii inferiori sînt substanțe lichide, incolore, urît mirositoare și solubile în apă.

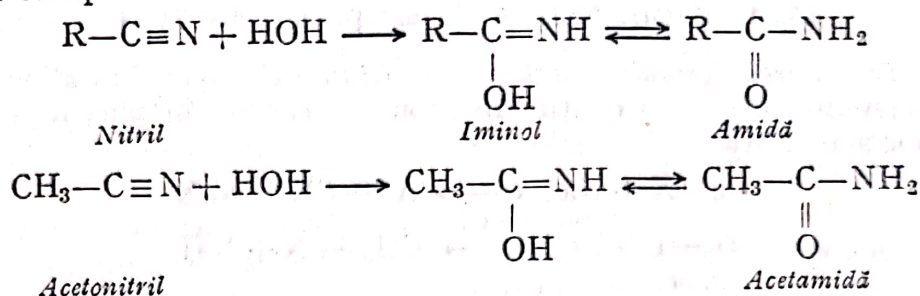
Nitrilii superiori sînt substanțe cristaline solubile în solvenți organici.

9.5.4. PROPRIETĂȚI CHIMICE

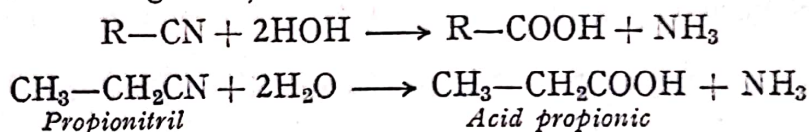
Prezența în molecula nitrililor a triplei legături carbon-azot determină caracterul nesaturat al acestor compuși organici.

1) Adîția apei este cea mai importantă reacție a nitrililor, ea putînd fi parțială sau totală.

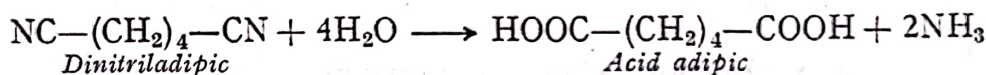
Prin hidroliză parțială se formează *amide*, reacția avînd loc la încălzirea nitrilului cu apă în cataliză acidă sau bazică:



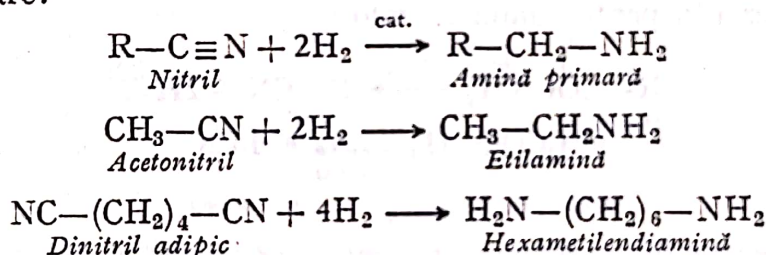
2) Hidroliza totală a nitrililor care are loc în condiții similare, dar la încălzire mai îndelungată și are ca rezultat formarea acizilor carboxilici:



Pe această cale se obține industrial din adiponitril, acidul adipic, intermediar necesar sintezei fibrei nylon 6-6.



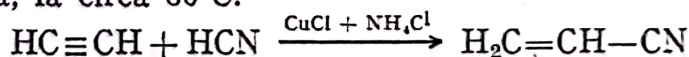
3) Prin hidrogenare catalitică, nitrilii se transformă în aminele primare corespunzătoare:



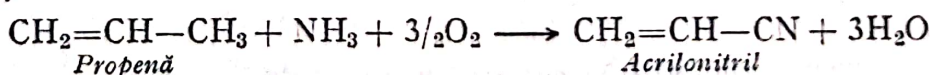
În acest mod se obține industrial hexametilendiamina — intermediar în sinteza nylonului 6-6.

9.5.5. REPREZENTANȚI

Acrilonitrilul ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$) este un lichid incolor cu T_f 78°C, solubil în apă, care se prepară, la scară industrială, prin adiția acidului cianhidric la acetilenă în prezența unui amestec de clorură de amoniu și clorură cuproasă în soluție apoasă, la circa 80°C.



Un procedeu mai recent, industrial, constă în amonoxidarea propenei la 480°C:

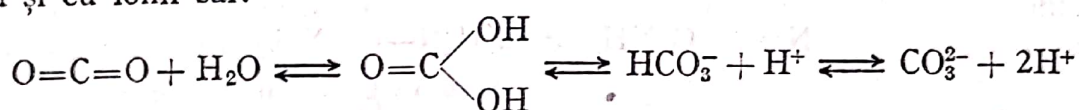


Acrilonitrilul are o mare tendință de polimerizare, formînd poliacrilonitrilul, polymer filiform cu $n = 600-1000$, care servește la obținerea, după filare, a fibrei sintetice *melana* sau *PAN*.

Prin copolimerizarea acrilonitrilului cu butadienă se obține cauciucul sintetic butadien-acrilonitrilic sau *Buna N*, fabricat pentru scopuri speciale.

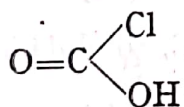
DERIVAȚI FUNCȚIONALI AI ACIDULUI CARBONIC

Acidul carbonic este un acid bibazic care nu poate fi izolat în stare pură și există doar în soluția apoasă a dioxidului de carbon, în echilibru cu acest oxid și cu ioni săi:

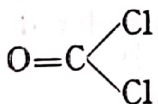


Acest echilibru este mult deplasat spre stînga, motiv pentru care acidul carbonic este conținut în soluție numai în concentrație mică.

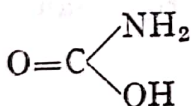
Fiind un acid bibazic, acidul carbonic are derivați mono- și difuncționali: o monoclorură și o diclorură, un monoester și un diester, o monoamidă și o diamidă, și anume:



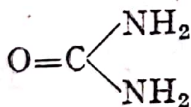
Monoclorura acidului carbonic sau acidul cloroformic



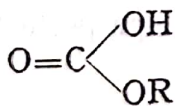
Diclorura acidului carbonic sau fosgenul



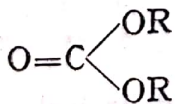
Monoamida acidului carbonic sau acidul carbamic



Diamida acidului carbonic sau amida acidului carbamic (carbamida) sau ureea



Monoester al acidului carbonic sau carbonat acid de alchil (sau aril)

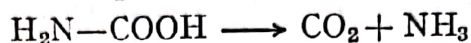


Diester al acidului carbonic sau carbonat de dialchil (sau diaril)

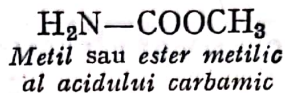
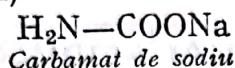
Derivații monofuncționali sînt instabili, majoritatea neputînd fi izolați, deoarece se descompun. Derivații difuncționali sînt, însă, stabili.

Dintre derivații funcționali ai acidului carbonic o importanță deosebită o au amidele sale.

Monoamida acidului carbonic sau *acidul carbamic* (H_2NCOOH) ca și cea mai mare parte a derivaților săi monofuncționali nu există în stare liberă. Pusă în libertate ea se descompune în dioxid de carbon și amoniac:

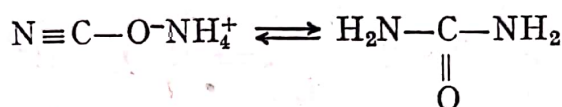


Se cunosc, însă, și sînt stabili derivați ai săi cum sînt sărurile (carbamați) și esterii (uretani):

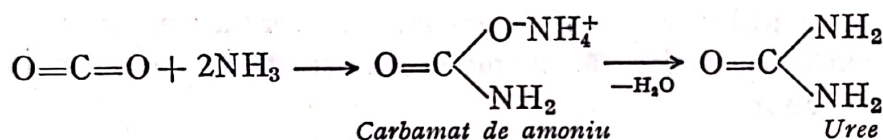


Ureea — *diamida acidului carbonic* sau *amida acidului carbamic* (carbamida) — se găsește în organismul animal, unde se formează ca rezultat al degradării proteinelor. Omul adult elimină zilnic, în urină, 25—30 g de uree.

Ureea este prima substanță organică obținută pe cale sintetică de către F. Wöhler (1828) prin încălzirea la 100°C a soluției apoase de cianat de amoniu:

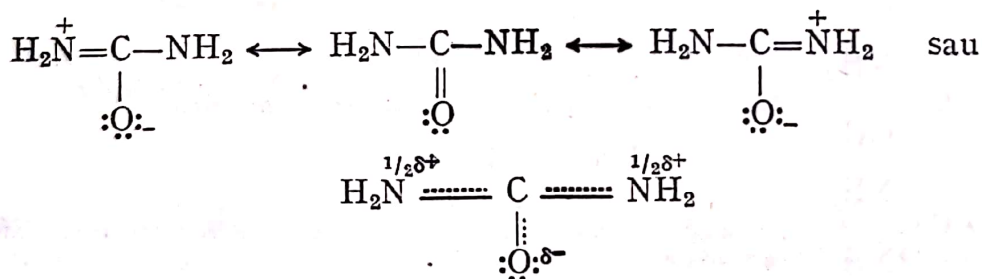


Astăzi se prepară industrial cantități mari de uree prin încălzirea la 150°C și presiune de 50 atm a amestecului de dioxid de carbon și amoniac.

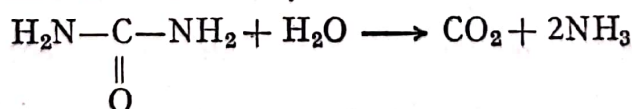


Ureea este o substanță cristalină, incoloră, cu T_f $132,7^\circ\text{C}$, solubilă în apă și insolubilă în eter și hidrocarburi.

Ureea este o bază foarte slabă, deoarece ca și în cazul amidelor acizilor carboxilici are loc conjugarea electronilor neparticipanți ai atomilor de azot cu electronii ai dublei legături >C=O



Prin hidroliză acidă sau bazică sau la simplă încălzire cu apă peste 100°C se descompune în dioxid de carbon și amoniac:



Pe baza acestei reacții ureea se utilizează ca îngrășământ agricol.

Cantități mari de uree alcătuiesc, alături de formaldehidă, materia primă pentru obținerea rășinilor ureo-formaldehidice, produși macromoleculari cu structură tridimensională, utilizate ca mase de presare și ca materiale laminate (ca și nachelitele).

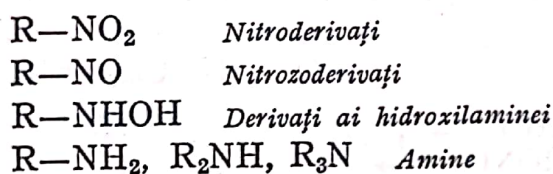
Ureea se mai utilizează și în sinteza unor coloranți și a unor medicamente.

11

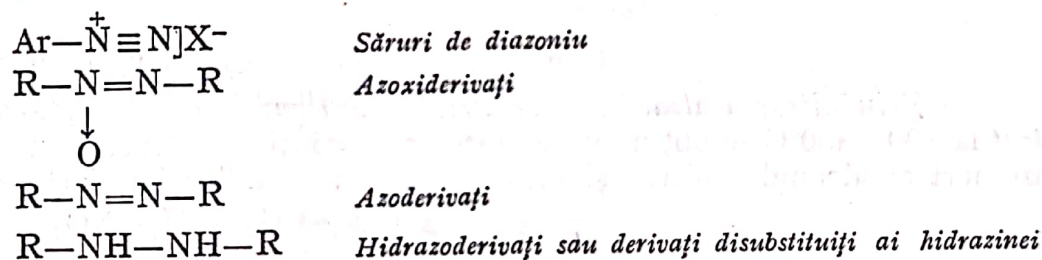
COMPUȘI CU AZOT

Numărul compușilor organici cu azot este superior celor cu oxigen, din cauza multitudinii de grupări funcționale pe care le poate forma azotul, datorită faptului că este un element trivalent. Ținând cont și de numărul atomilor de azot existenți în moleculă, compușii organici monofuncționali cu azot pot fi clasificați astfel:

— Compuși cu un atom de azot:



— Compuși cu doi atomi de azot:

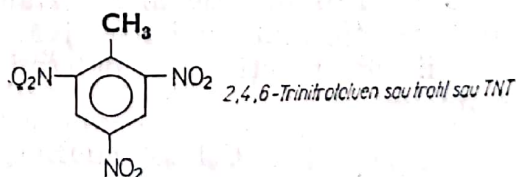
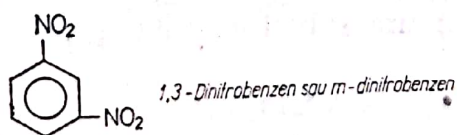
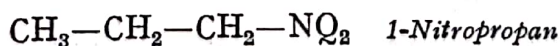


11.1. NITRODERIVAȚI

Nitroderivații sînt compuși organici care conțin în moleculă una sau mai multe grupări nitro și au formula generală: $R-NO_2$.

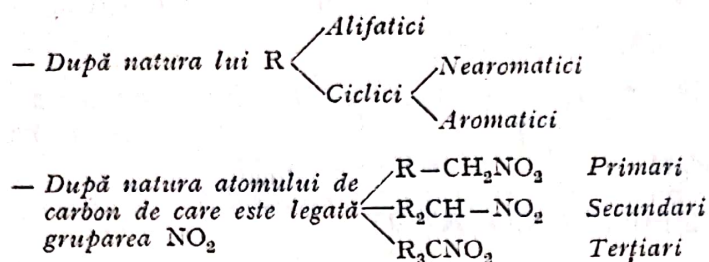
11.1.1. NOMENCLATURĂ

Nitroderivații se denumesc indicînd pozițiile și numărul grupelor nitro, prefix *nitro* și numele hidrocarburii de bază. De exemplu:



11.1.2. CLASIFICARE

Nitroderivații se clasifică după următoarele criterii:

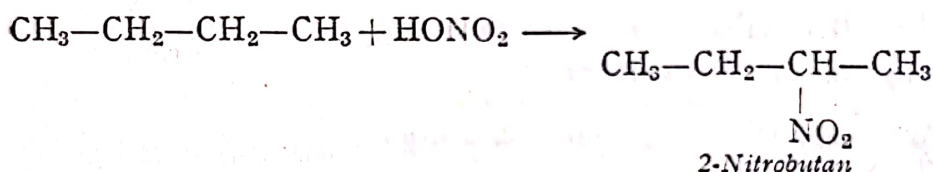
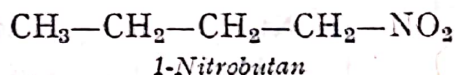


11.1.3. METODE DE PREPARARE

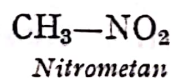
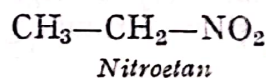
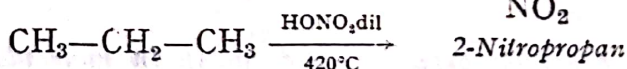
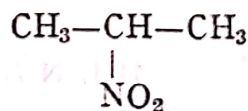
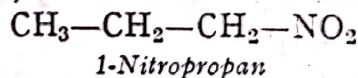
11.1.3.1. METODE BAZATE PE REACȚII DE SUBSTITUȚIE

1) *Nitrarea alcanilor.* În funcție de condițiile în care se efectuează reacția de nitrare a alcanilor se obțin amestecuri de diverse compoziții și anume:

— Prin nitrarea alcanilor cu acid azotic diluat (10–20%), la 115–120°C, în vase închise, datorită neselectivității reacției se obține amestecul tuturor nitroderivaților izomeri posibili:

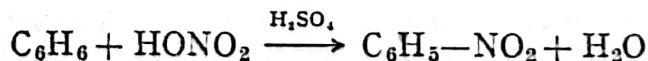


— Prin nitrarea alcanilor inferiori, în fază gazoasă, cu acid azotic concentrat la 400–450°C se obține un amestec care conține, alături de nitroderivații izomeri ai alcanului nitrat și nitroderivați ai alcanilor inferiori celui nitrat.

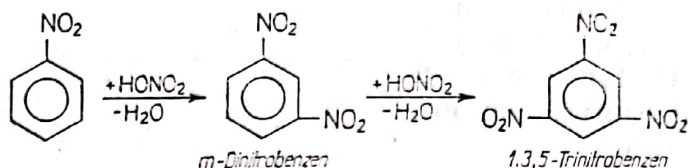


2) *Nitrarea hidrocarburilor aromatice.* Nitrarea arenelor se face cu amestec de acid azotic concentrat și acid sulfuric concentrat denumit *amestec nitrant* sau *amestec sulfonitric*.

Spre deosebire de nitrarea alcanilor, nitrarea hidrocarburilor aromatice este o reacție mult mai selectivă. Poziția în care are loc nitrarea, precum și condițiile de reacție, sînt determinate de natura substituentului preexistent pe nucleu.



Pentru continuarea nitrării nucleului benzenic sînt necesare condiții mai energice (exces de agent de nitrare și temperatură mai ridicată), noul substituent intrînd în poziția meta față de primul.



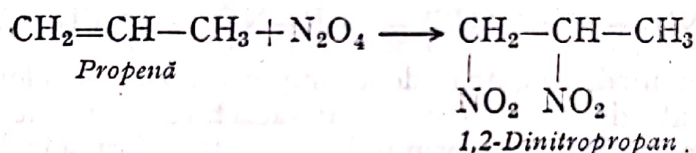
3) *Tratarea derivaților halogenați reactivi cu nitrit de argint* reprezintă o metodă comodă de obținere a unor nitroalcani:



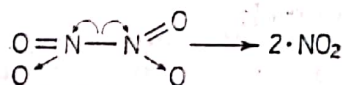
Alături de nitroderivați în această reacție se obțin și nitriți de alchil (esteri ai acidului azotos $R-O-N=O$), care trebuie separați.

11.1.3.2. METODE BAZATE PE REACȚII DE ADIȚIE

1) *Adiția tetroxidului de diazot* (N_2O_4) la alchene are ca rezultat formarea de dinitroalcani vicinali:



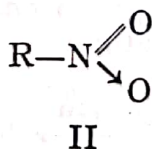
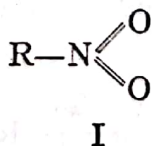
Reacția are un mecanism radicalic, reactantul fiind radicalul NO_2 format ca rezultat al scindării homolitice a legăturii azot-azot din tetroxidul de diazot:



11.1.4. PROPRIETĂȚI FIZICE

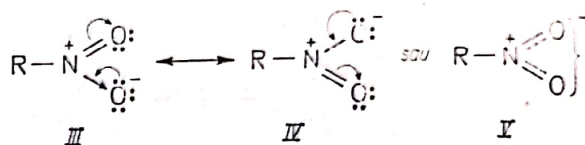
Nitroderivații sînt compuși lichizi sau solizi cu puncte de fierbere și de topire mult mai ridicate decît cele ale hidrocarburilor corespunzătoare. Sînt insolubili în apă, dar sînt solubili în solvenți organici și au densități mai mari decît a apei. Cei alifatici sînt incolori, cei aromatici gălbui sau galbeni, culoarea intensificîndu-se cu creșterea numărului de grupe nitro. În același sens apare și se accentuează și caracterul lor exploziv.

Structura grupei nitro. În formula clasică a grupei nitro (I) ambii oxigeni sînt legați de azot prin legături duble, fapt interzis de teoria electronică, care nu admite decet de electroni la un element din perioada a 2-a.



Pentru rezolvarea acestui neajuns, teoria electronică mai veche propune legarea azotului cu unul din atomii de oxigen dublu legat, iar cu celălalt coordonativ (II). Nici această formulă nu este satisfăcătoare, deoarece distanțele dintre atomul de azot și cei doi atomi de oxigen ar trebui să fie inegale. Măsurătorile de distanțe interatomice au demonstrat, însă, că distanța dintre atomul

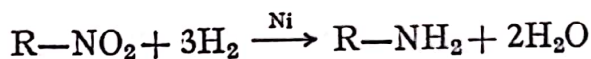
de azot și oricare dintre atomii de oxigen este aceeași (1,22 Å), iar unghiul dintre cele două legături N—O este de 130°. Aceasta demonstrează că perechea de electroni π ai grupei nitro nu este localizată (așa cum este redată de formula II), ci ca rezultat al delocalizării ei este egal repartizată între cele două legături N—O, fapt ce poate fi redat cu ajutorul formulelor mezo-merie III, IV sau V:



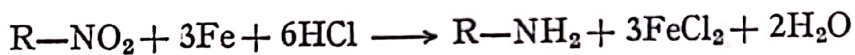
11.1.5. PROPRIETĂȚI CHIMICE

Cea mai importantă reacție a nitroderivaților este cea de reducere, reacție care poate fi efectuată catalitic cu hidrogen molecular în prezență de nichel sau cu diferite sisteme reducătoare.

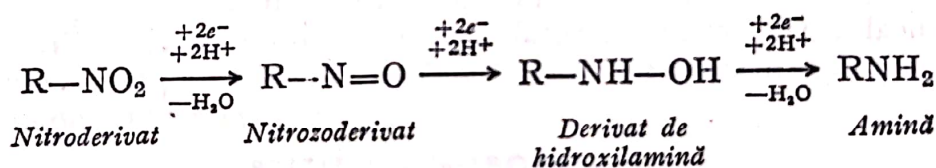
În funcție de condițiile în care are loc reacția se formează produși diferiți. Astfel, prin reducerea nitroderivaților catalitic sau cu metal și acid (Fe + HCl), deci în mediu acid, se obțin amine primare:



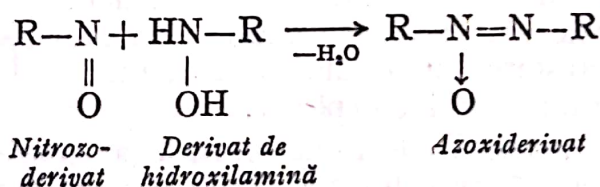
sau



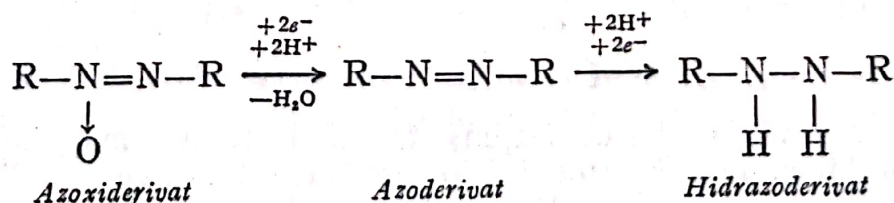
Reducerea în mediu neutru, de exemplu cu zinc și clorură de amoniu, conduce la derivați de hidroxilamină. În acest caz intermediar se formează nitrozoderivatul-neizolabil, care prin reducere se transformă în derivat al hidroxilaminei:



În cazul efectuării reacției de reducere în mediu bazic, de exemplu cu zinc și hidroxid de sodiu, are loc formarea azoxibenzenului ca urmare a condensării nitrozoderivatului și derivatului de hidroxilamină formați intermediar:



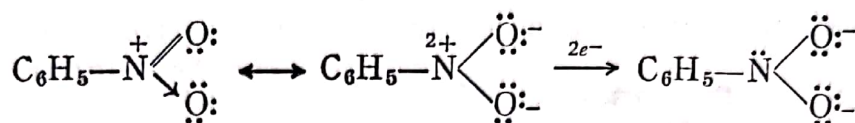
În aceleași condiții de mai sus, dar prelungind timpul de reacție, din nitroderivați se pot obține azoderivați și hidrazoderivați prin reducerea în continuare a azoxiderivatului:



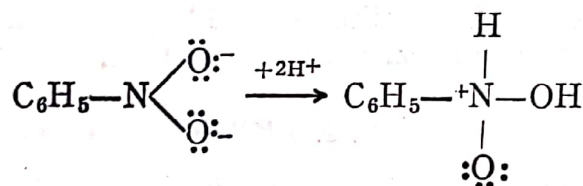
Reducerea nitroderivaților la aminele corespunzătoare este un proces practicat industrial mai ales pentru derivații aromatici. Mecanismul acestei

reacții, de exemplu în cazul reducerii nitrobenzenului la anilină, poate fi redat astfel:

— polarizarea dublei legături azot-oxigen și acceptarea a doi electroni la azot de la metal:

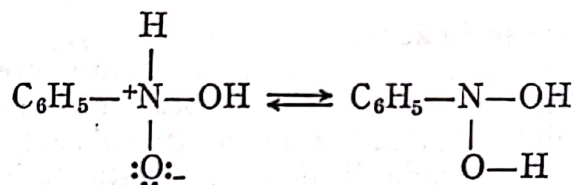


— acceptarea a doi protoni din soluție de către anionul format, care duce la N-oxidul fenilhidroxilaminei:



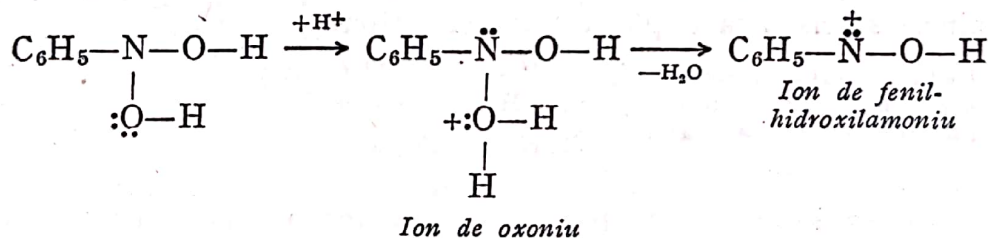
N-Oxidul fenilhidroxilaminei

— transformarea N-oxidului fenilhidroxilaminei prin prototropie în N, N-dihidroxianilină:

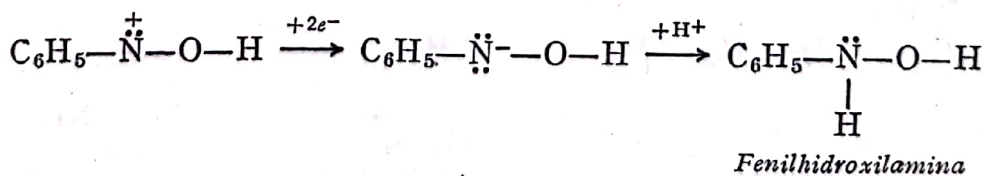


N, N-Dihidroxianilina

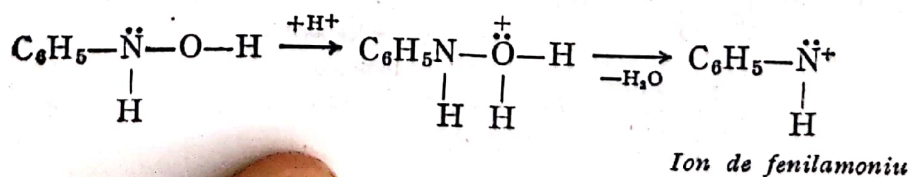
— acceptarea unui proton de către unul din oxigenii grupărilor hidroxil cu formarea unui ion de oxoniu care se scindează în ionul corespunzător de amoniu și apă:



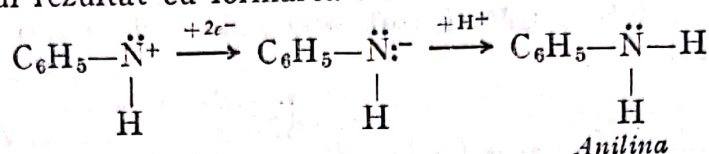
— acceptarea a doi electroni de către ionul de amoniu și apoi a unui proton de către anionul rezultat cu formarea fenilhidroxilaminei:



— acceptarea unui proton la oxigenul fenilhidroxilaminei, urmată de scindarea heterolitică a ionului de oxoniu format:



— acceptarea a doi electroni de către ionul fenilamoniu și apoi a unui proton de către anionul rezultat cu formarea anilinei:



Reprezentanți

Nitrobenzenul, ($\text{C}_6\text{H}_5-\text{NO}_2$), lichid cu T_f 210°C cu miros puternic de migdale amare. Este întrebuințat la fabricarea anilinei și a unor intermediari din industria coloranților, a medicamentelor și a parfumurilor.

2,4,6-Trinitrotoluenul, trotilul sau TNT, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3$ cristale cu T_f 81°C este utilizat ca exploziv.

11.2. AMINE

Aminele sînt compuși organici care pot fi considerați ca derivați ai amoniacului rezultați prin înlocuirea atomilor de hidrogen cu radicali organici.

11.2.1. NOMENCLATURĂ

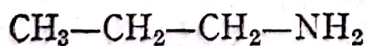
Aminele se denumesc indicînd:

- pozițiile grupelor amino, afix de multiplicare corespunzător numărului de grupe amino, prefix *amino* și numele hidrocarburii de bază;
- numele radicalului sau radicalilor legați de azot și sufixul *amină*. În cazul existenței mai multor radicali identici, aceștia se indică o singură dată, utilizînd afixul de multiplicare corespunzător (di, tri etc.);
- prin denumirea uzuală.

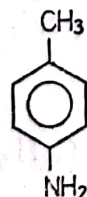
11.2.2. CLASIFICARE

Aminele se clasifică după următoarele criterii:

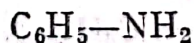
- După numărul atomilor de hidrogen substituiți cu radicali organici în amoniac
 - RNH_2 Primare
 - R_2NH Secundare
 - R_3N Terțiare
- După natura radicalului (radicalilor)
 - Alifatic
 - Aromatic
 - Mixte (cele secundare sau terțiare)
- După numărul grupărilor aminice
 - Monoamine
 - Poliamine



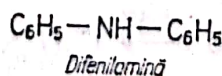
1-Aminopropan
propilamină



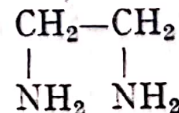
p-Aminotoluen
p-Tolilamină
p-Toluidină



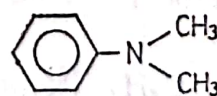
Aminobenzen
fenilamină anilină



Difenilamină



1,2-Diaminoetan
etilendiamină



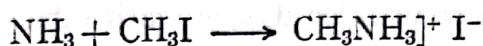
Fenil-dimetilamină
N,N-dimetilanilină

11.2.3. METODE DE PREPARARE

11.2.3.1. METODE BAZATE PE REACȚII DE SUBSTITUȚIE

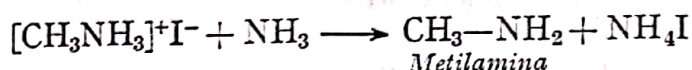
1) *Alchilarea amoniacului.* Alchilarea amoniacului cu derivați halogenați este o reacție neselectivă conducând la un amestec de amine primare, secundare și terțiare și sare cuaternară de amoniu, motiv pentru care metoda nu are importanță preparativă.

Așa de exemplu la tratarea amoniacului cu iodură de metil, azotul coordinează radicalul metil formînd iodura de metilamoniu

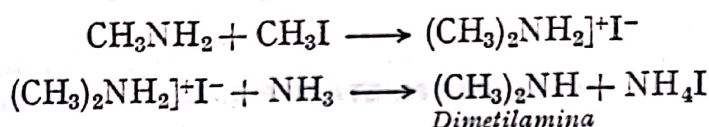


(sau iodhidratul metilaminei).

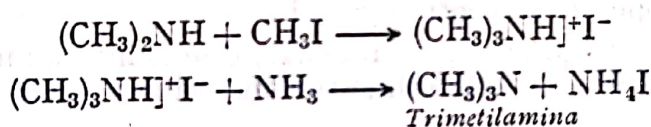
Sarea de metilamoniu reacționează cu excesul de amoniac formînd metilamina:



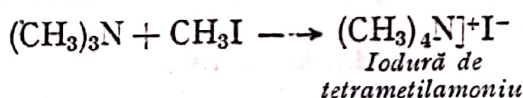
Metilamina reacționează în continuare cu iodura de metil, formînd iodura de dimetilamoniu, care cu exces de amoniac dă dimetilamina:



Dimetilamina reacționînd cu iodura de metil formează, în mod similar trimetilamina:

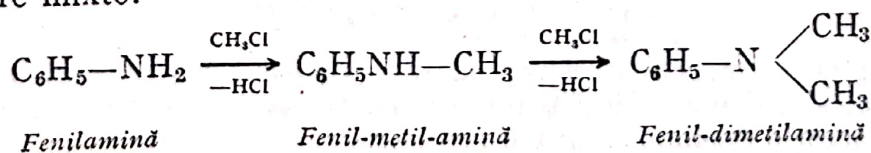


Trimetilamina poate la rîndul său reacționa cu iodura de metil, formînd iodura de tetrametilamoniu:



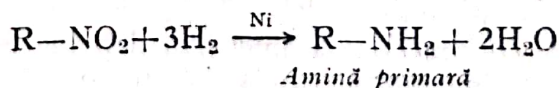
Cu toată neselectivitatea ei, reacția poate fi condusă astfel încît în amestecul de reacție obținut să predomină amina primară (cu exces de amoniac) sau amina terțiară și sarea cuaternară de amoniu (cu exces de derivat halogenat).

Această metodă este utilizată în special la obținerea aminelor secundare sau terțiare mixte:



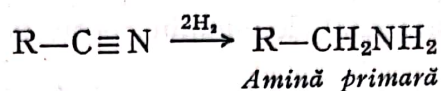
11.2.3.2. METODE BAZATE PE REACȚII DE REDUCERE

1) *Reducerea nitroderivaților* atît catalitic cît și cu sisteme reducătoare (metal și acid) conduce la amine primare:

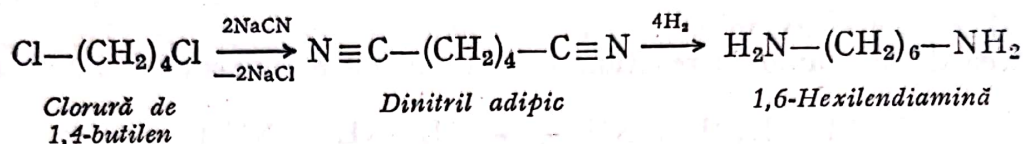


Reacția se aplică mai ales în seria aromatică datorită accesibilității nitro-derivaților aromatici.

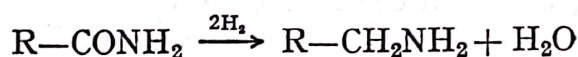
2) *Reducerea nitrililor* cu hidrogen activ obținut din sodiu și alcool sau catalitic conduce, de asemenea, la amine primare



Această metodă este aplicată mai ales pentru obținerea diaminelor, datorită obținerii cu ușurință a nitrililor din derivații dihalogenați corespunzători:



3) *Reducerea amidelor* are loc catalitic și duce la formarea de amine primare:



11.2.4. PROPRIETĂȚI FIZICE

Aminele sînt gazoase, lichide sau solide, în funcție de masa lor moleculară. Cele gazoase și unele lichide sînt total sau parțial solubile în apă, iar celelalte sînt solubile în solvenți organici.

Aminele inferioare au miros de amoniac, cele lichide au miros caracteristic (uneori foarte neplăcut), iar cele solide sînt majoritatea inodore.

11.2.5. PROPRIETĂȚI CHIMICE

11.2.5.1. BAZICITATEA

Caracterul bazic al aminelor se datorește capacității azotului aminic de a accepta un proton la dubletul electronic neparticipant.

Astfel, în soluție apoasă aminele formează, ca și amoniacul, hidroxizi complet ionizați:



Reacția este reversibilă, echilibrul fiind deplasat spre stînga. Desigur că echilibrul reacției depinde de natura aminei, iar pentru o amină dată concentrația ei în soluție depinde și de temperatură.

Constanta de bazicitate, K_b , calculată conform legii maselor

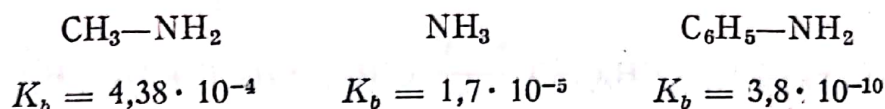
$$K_b = \frac{[\text{R}_3\text{NH}^+][\text{HO}^-]}{[\text{R}_3\text{N}]}$$

este o măsură a bazicității aminei.

K_b nu depinde de concentrația aminei, dar depinde de temperatură, motiv pentru care se determină în condiții standard de temperatură, 25°C (sau 298 K).

Tăria acestor baze este determinată de natura radicalului (sau radicalilor) și deci de influența pe care aceștia o exercită asupra perechii de electroni neparticipanți ai atomului de azot.

Astfel aminele alifaticе au bazicitatea mai mare decât a amoniacului, iar aminele aromatice au bazicitatea mai mică decât a amoniacului:



Într-adevăr grupele alchil prin efectul respingător de electroni (efect $+I$) determină creșterea densității electronice la azot și deci creșterea capacității de acceptare a protonului. Spre deosebire de acestea în aminele aromatice, datorită conjugării electronilor neparticipanți ai azotului cu electronii π ai sextetului (decelului) aromatic (efect $+E$) are loc scăderea densității electronice la azot și deci și a caracterului bazic al acestor amine.

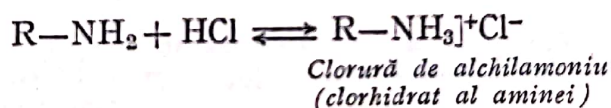
Datorită însumării efectelor electronice ale radicalilor în seria alifatică, aminele secundare sînt mai bazice decât aminele primare:



În cazul aminelor terțiare, deși densitatea electronică la azot este superioară celei din aminele secundare, bazicitatea lor este inferioară celei a aminelor secundare, datorită impedimentului steric creat de prezența celor trei substituenți ai azotului, iar în seria aromatică cele mai bazice sînt aminele primare:

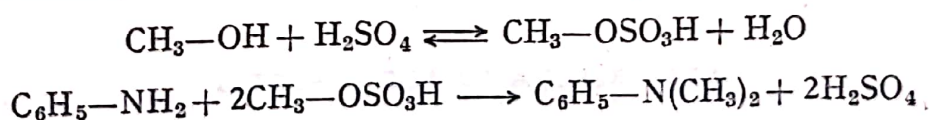


Datorită caracterului bazic aminele formează cu acizii săruri care sînt solubile în apă:



11.2.5.2. ALCHILAREA AMINELOR

Alchilarea este reacția de înlocuire a hidrogenului (din RNH_2 sau R_2NH) cu R (alchil) și se poate face cu derivați halogenați (vezi alchilarea amoniacului) sau cu alcooli în prezență de acid sulfuric, agentul de alchilare fiind sulfatul (acid sau neutru) de alchil:

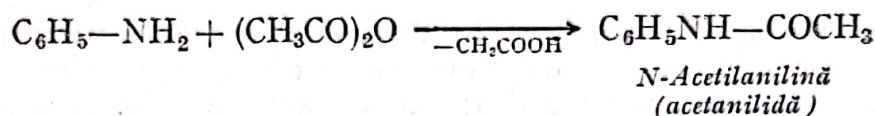
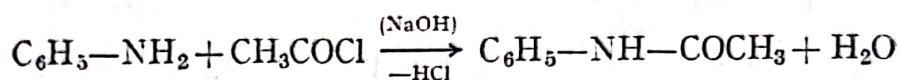
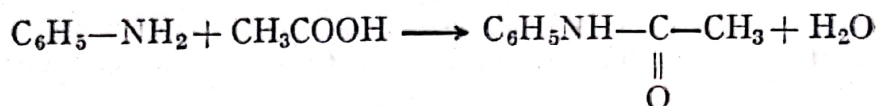


11.2.5.3. ACILAREA AMINELOR

Acilarea aminelor este reacția de substituție a hidrogenului aminic din aminele primare și secundare cu gruparea acil, $\text{R}=\text{C}=\text{O}$.

Agentele de acilare cei mai folosiți sînt acizii carboxilici, anhidridele și clorurile acide.

Ca rezultat al acilării aminelor primare și secundare se formează *N*-acilaminele corespunzătoare:

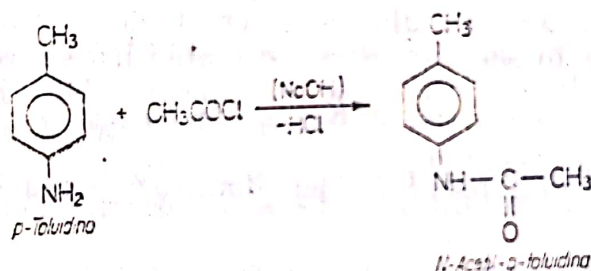


Reacția de acilare a aminelor este folosită pentru protejarea grupării aminice care este foarte ușor oxidabilă.

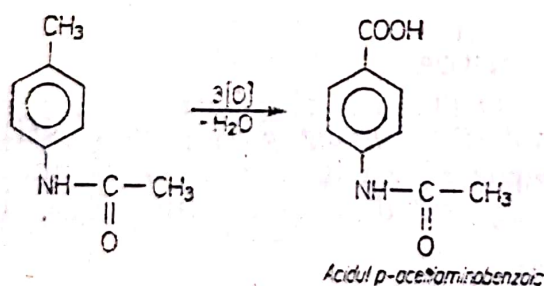
Atunci când pe o amină urmează să efectuăm o reacție cu reactanți care au și caracter oxidant se efectuează întâi protejarea grupării aminice prin acilare.

Așa de exemplu, obținerea acidului *p*-aminobenzoic (vitamina H) din *p*-toluidină parcurge următoarele etape:

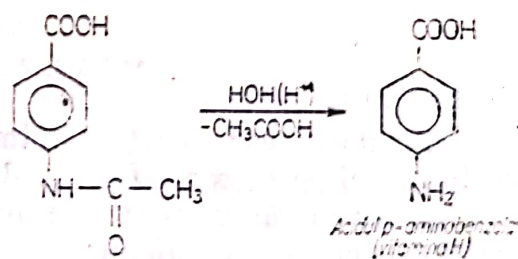
— acetilarea *p*-toluidinei:



— oxidarea *N*-acetyl *p*-toluidinei:



— hidroliza acidă a acidului *p*-acetilaminobenzoic:

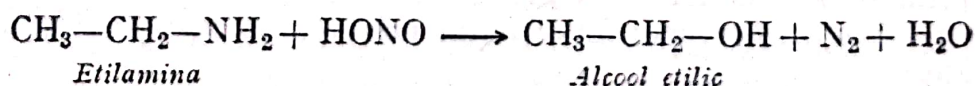


11.2.5.4. REACȚIA CU ACIDUL AZOTOS

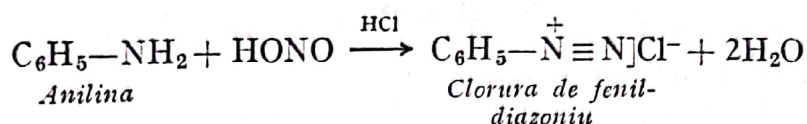
Comportarea aminelor în reacția cu acidul azotos este diferită în funcție de natura aminei: primară, secundară sau terțiară.

Cea mai importantă este comportarea aminelor primare în această reacție.

Astfel, aminele primare alifatică reacționează cu acidul azotos și formează alcooli, apă și se degajă azot:



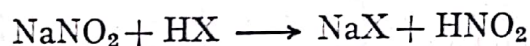
Aminele primare aromatice sub acțiunea acidului azotos, în soluție acidă, se transformă în săruri de diazoniu



Această reacție, denumită și *diazotare*, decurge la temperaturi scăzute (0—5°C), în prezența acizilor minerali tari (clorhidric, sulfuric sau azotic) în soluții apoase.

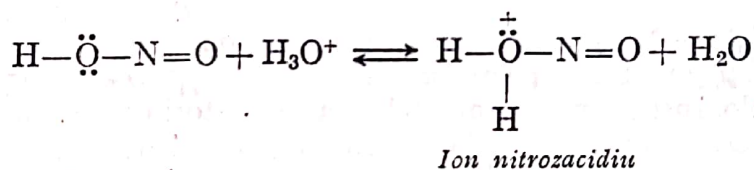
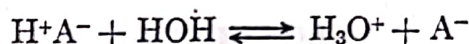
Sărurile de diazoniu, astfel formate, nu sînt, de obicei, izolate, ci sînt folosite sub formă de soluții apoase.

Acidul azotos este preparat chiar în sistem („*in situ*”) din azotit de sodiu și acidul mineral din mediu:

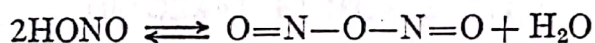


Din punct de vedere al mecanismului, diazotarea este o reacție de substituție electrofilă. Reactantul electrofil nu este o specie unică, natura sa depinzînd de caracterul protic al mediului.

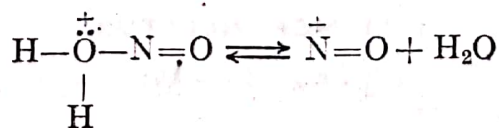
Astfel, în soluții apoase acide, reactantul electrofil este ionul nitrozacidu, format prin acceptarea unui proton de către acidul azotos de la acidul mineral:



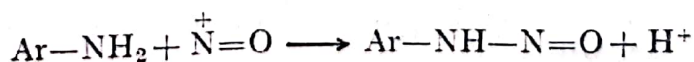
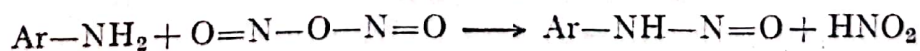
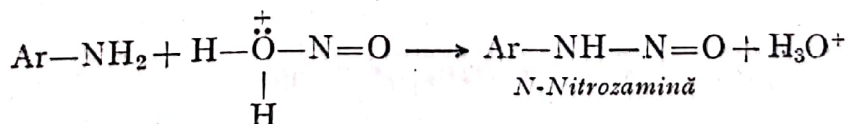
În soluții acide foarte diluate sau chiar în soluții neutre, reactantul electrofil este trioxidul de diazot, rezultat din reacția de autoprotoliză a acidului azotos:



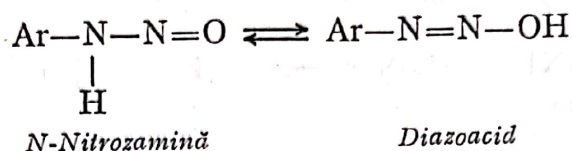
În soluții puternic acide (de exemplu acid sulfuric concentrat), reactantul electrofil este ionul nitrozoni, format prin eliminarea apei din ionul nitrozacidu:



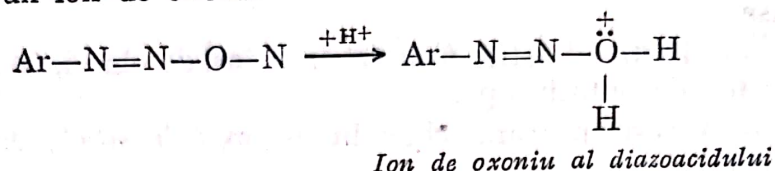
Indiferent de forma sa, reactantul electrofil funcționează ca agent de nitrozare, transformînd amina primară aromatică în *N*-nitrozamină:



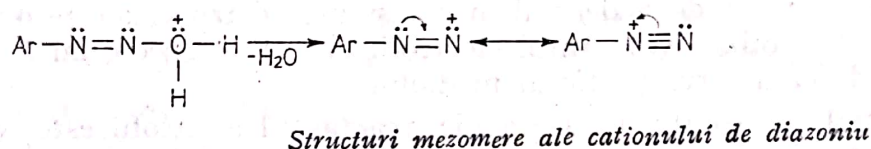
N-Nitrozamina, astfel formată, se găsește în echilibru cu diazoacidul corespunzător:



Prin acceptarea unui proton de către oxigenul diazoacidului acesta se transformă într-un ion de oxoniu:



Ionul de oxoniu, instabil, elimină o moleculă de apă și formează astfel cationul de diazoniu, produsul final al reacției de diazotare.



11.2.6. REPREZENTANȚI

Anilina, $\text{C}_6\text{H}_5-\text{NH}_2$, lichid incolor (în stare pură) este cea mai importantă dintre amine din punct de vedere practic. Se folosește ca intermediar de bază în industria coloranților, medicamentelor, acceleratorilor de vulcanizare, materialelor plastice etc.

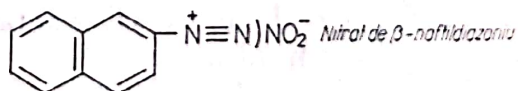
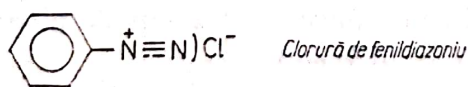
— *Naftilaminele*, precum și *o*-, *m*- și *p*-*fenilendiaminele* sînt intermediari prețioși în multe sinteze, mai ales de coloranți.

11.3. SĂRURI DE DIAZONIU

Sărurile de diazoniu sînt compuși organici care conțin doi atomi de azot, avînd formula generală $\text{Ar}-\text{N}\equiv\text{N}^+\text{X}^-$.

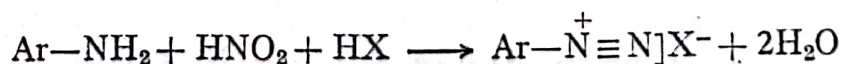
11.3.1. NOMENCLATURĂ

Sărurile de diazoniu se denumesc indicînd sare (clorură, sulfat, nitrat) de arildiazoni. De exemplu:



11.3.2. METODE DE PREPARARE

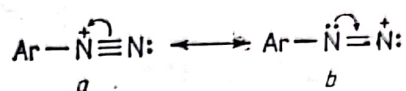
La tratarea aminelor primare aromatice cu acid azotos (diazotarea) se formează sărurile de diazoniu (v. reacții ale aminelor):



11.3.3. PROPRIETĂȚI FIZICE

Sărurile de diazoniu sînt ușor solubile în soluțiile apoase în care se formează.

Structura cationului de diazoniu. Structura cationului de diazoniu poate fi redată cu ajutorul a două formule mezoimere (*a* și *b*) care diferă între ele prin poziția unei perechi de electroni și deci prin poziția sarcinii pozitive:



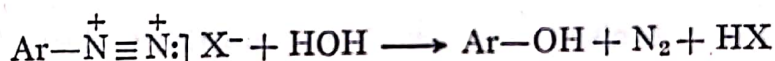
11.3.4. PROPRIETĂȚI CHIMICE

Sărurile de diazoniu sînt substanțe foarte reactive, deci instabile. Deoarece în stare solidă explodează, se utilizează în reacții soluțiile lor apoase obținute la diazotare.

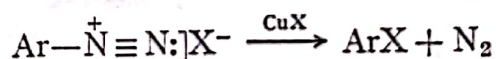
Reacțiile sărurilor de diazoniu pot fi grupate în: reacții cu eliminare de azot și reacții fără eliminare de azot (reacții de cuplare).

11.3.4.1. REACȚII CU ELIMINARE DE AZOT

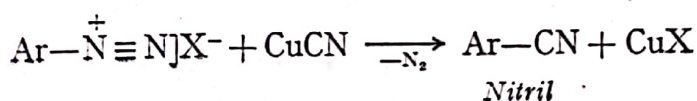
1) *Substituirea grupei diazo cu hidroxil* are loc la încălzirea la 50—80°C a soluțiilor apoase ale sărurilor de diazoniu și reprezintă una din metodele principale de preparare ale fenolilor:



2) *Substituirea grupei diazo cu halogen* (clor, brom, iod) are loc la tratarea sărurilor de diazoniu cu halogenuri cuproase:



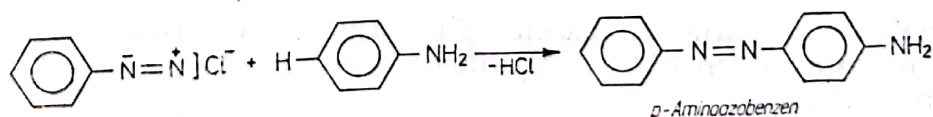
3) *Substituirea grupei diazo cu cian* are loc la tratarea sărurilor de diazoniu cu cianură cuproasă:



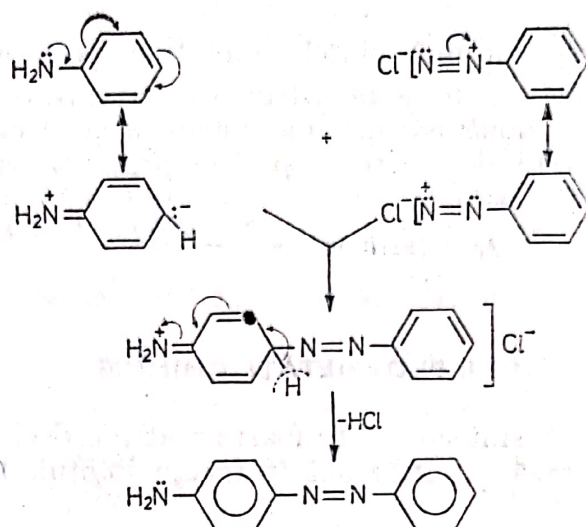
11.3.4.2. REACȚII FĂRĂ ELIMINARE DE AZOT

Cele mai importante reacții fără eliminare de azot sînt reacțiile de cuplare cu amine aromatice sau fenoli cu formarea de azoderivați. Din punct de vedere al mecanismului, acestea sînt reacții de substituție electrofilă (SE) în care reactivul electrofil este cationul de diazoniu.

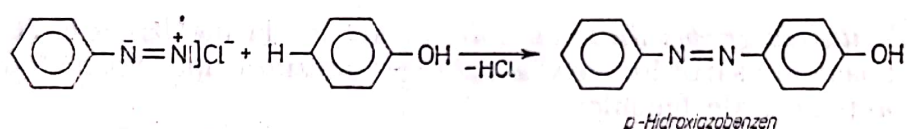
1) *Prin cuplarea*, de exemplu, a clorurii de fenildiazoni cu anilină, în mediu acid ($\text{pH} = 6-2$), la temperatura de 15—20°C se obține *p*-aminoazobenzenul, colorant azoic bazic:



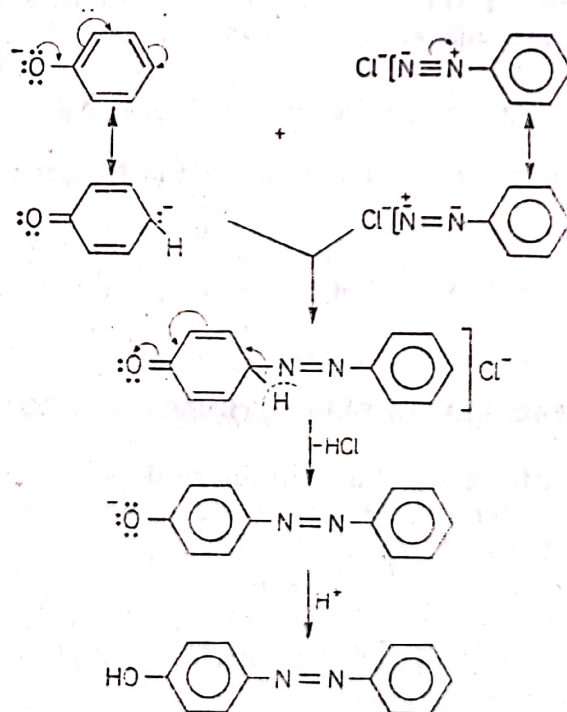
Mecanismul acestei cuplări poate fi redat astfel:



2) *Cuplarea sărurilor de diazoniu cu fenoli* are loc în mediu bazic ($pH = 8-9$) și conduce la coloranți azoici acizi. De exemplu în cazul cuplării clorurii de fenildiazoni cu fenol se obține *p*-hidroxiazobenzenul:



Și în acest caz mecanismul este cel al unei substituții electrophile, putînd fi redat astfel:



Întrebări. Sărurile de diazoniu sînt utilizate la obținerea coloranților azoici, la prepararea fenolilor, derivaților halogenați aromatici și a nitrililor acizilor arencarboxilici.

HIDROXIACIZI

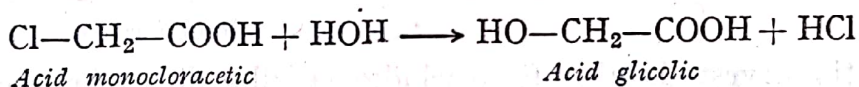
Hidroxiacizii sînt substanțe organice care conțin în molecula lor una sau mai multe grupe hidroxil și carboxil. Ei pot fi acizi alcooli și acizi fenoli. Și unii și alții se găsesc în natură.

12.1. ACIZI ALCOOLI

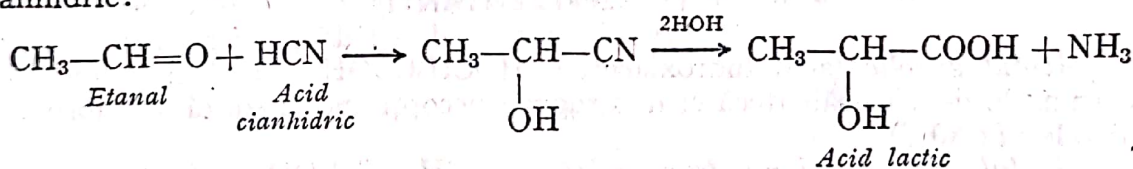
Acizii alcooli se găsesc în natură în plante și în animale. Plantele conțin acizi alcooli în frunze și în fructe, iar la animale se găsesc în unele lipide complexe. (de exemplu cerebrozide). După poziția grupei hidroxil față de carboxil, distingem α , β , γ , ..., hidroxiacizi.

12.1.1. METODE DE PREPARARE

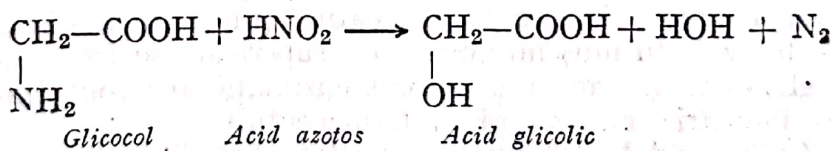
1) Prin hidroliza acizilor halogenați se obțin acizi alcooli:



2) Prin hidroliza cianhidrinelor, obținute din aldehide sau cetone și acid cianhidric:



3) Prin tratarea aminoacizilor cu acid azotos:



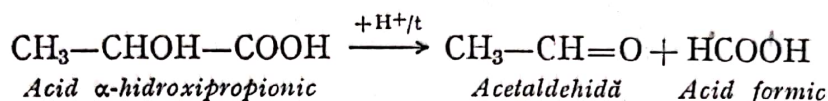
12.1.2. PROPRIETĂȚI FIZICE

Acizii alcooli sînt substanțe solide, cristaline, solubile în apă. Din cauza asimetriei unor atomi de carbon, mulți acizi alcooli sînt optic activi.

12.1.3. PROPRIETĂȚI CHIMICE

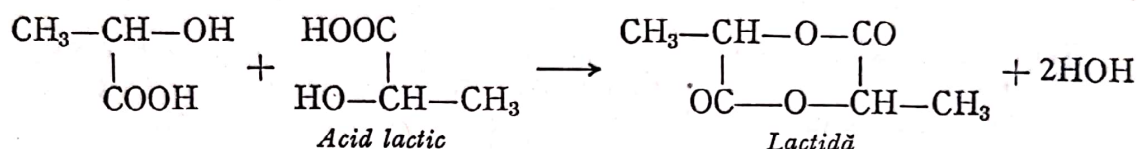
Acizii alcooli au proprietățile caracteristice atât ale acizilor cît și ale alcoolilor. Ei au o aciditate mai mare decît cea a acizilor nesubstituiți de la care provin.

1) Prin încălzirea α -hidroxiacizilor cu acid sulfuric diluat se elimină acid formic și rezultă o aldehydă sau o cetonă cu un atom de carbon mai puțin în moleculă decât în cea a substanței de la care s-a pornit:

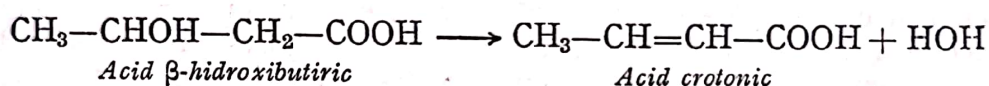


2) Hidroxiacizii elimină la încălzire apă. Reacția decurge diferit și depinde de poziția reciprocă a celor două grupări funcționale din moleculă după cum urmează:

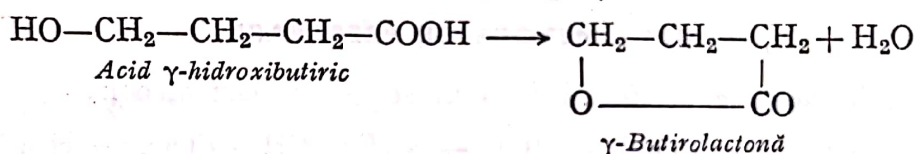
α -Hidroxiacizii prin încălzire pierd apă și dau lactide:



β -Hidroxiacizii se deshidratează ușor prin încălzire și rezultă acizi nesaturați:



γ și δ -Hidroxiacizii elimină foarte ușor apă și dau lactone:



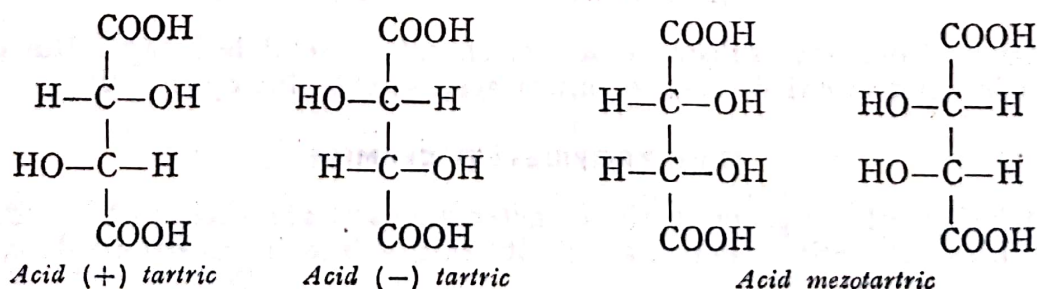
Reacția servește la identificarea hidroxiacizilor diferitelor clase.

12.1.4. REPREZENTANȚI

Acidul glicolic (acid hidroxiacetic), HOCH_2COOH . Se găsește în sfeclă, în frunzele de viță sălbatecă și în strugurii necopți. Se prezintă sub formă de cristale (T_f 80°C).

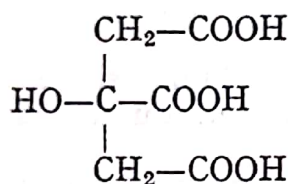
Acidul lactic (acid α -hidroxipropionic), $\text{CH}_3\text{—CH(OH)—COOH}$. Datorită unui atom de carbon asimetric, acesta se poate prezenta sub formă *levogiră*, *dextrogiră* sau *racemică*. Se formează în natură prin fermentația lactică a lactozei sau a glucozei. În mușchii animalelor superioare se formează acid lactic levogir din glicogen, în urma unui proces enzimatic anaerob. Acidul lactic se folosește în industria alimentară și farmaceutică.

Acidul tartric acidul α , β -dihidroxisuccinic, are doi atomi de carbon asimetrici. El poate fi:



Acidul tartric dextrogir este foarte răspândit în natură. Se obține din tartru sau sare acidă de potasiu care se depune în urma fermentației vinului. Se prezintă sub formă de cristale cu (T_f 170°C) solubile în apă și alcool. Se folosește în industria alimentară la prepararea de limonadă, bomboane, pulberi efervescente și în industria textilă la vopsirea fibrelor. Dintre sărurile acidului tartric, cea mai importantă este *tartratul de sodiu* și *potasiu* numit și *sare Seignette*. Această sare formează cu hidroxidul de cupru un complex solubil de culoare albastră care se folosește la recunoașterea aldehydelor (*reactivul Fehling*).

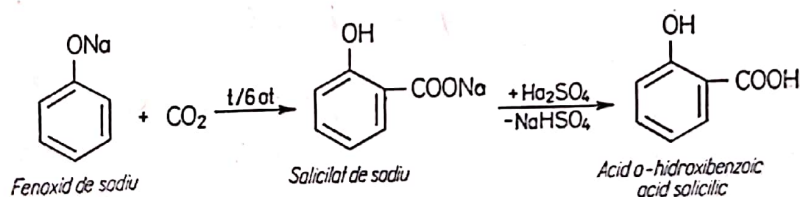
Acidul citric (acidul β -hidroxitricarbalilic). Se găsește în lămâi, portocale, coacăze, smeură, sfeclă și alte fructe. Se formează și în organismele animale în urma proceselor metabolice (*ciclul Krebs*). Se obține din zeama de lămâie sau prin fermentația citrică a glucidelor sub influența unor mușgaiuri. Formează cristale mari transparente și incolore (T_f 100°C). În stare anhidră se topește la 153°C. Este ușor solubil în apă. Se folosește în industria alimentară (sarea de lămâie) și farmaceutică, sub formă de sare de lămâie.



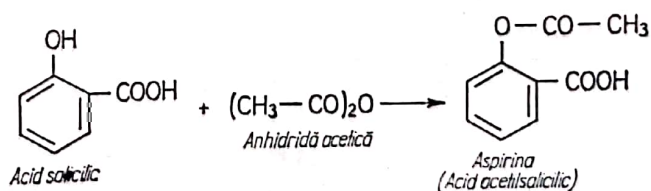
12.2. ACIZII FENOLI

Acizii fenoli sînt substanțe cu o deosebită importanță, mult răspândite în natură. Grupele hidroxilice sînt legate direct de nucleul aromatic. Reprezentantii principali ai acestor acizi sînt:

Acidul salicilic (acidul *o*-hidroxibenzoic). Se găsește în plante în stare liberă (flori de mușetel etc., sau sub formă de salicilat de metil. Se obține pe cale sintetică prin acțiunea dioxidului de carbon asupra fenoxidului de sodiu, la 130°C într-un vas închis, sub presiune (6 atm.):



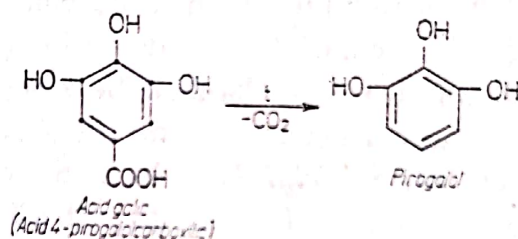
Acidul salicilic formează cristale aciculare (T_f 157°C), greu solubile în apă rece, dar solubile în apă caldă. Cu clorura ferică, dă o culoare violet-roșie intensă, prin care se recunoaște. Reacționează cu anhidrida acetică și rezultă acidul acetilsalicilic (aspirina):



Aspirina este folosită în medicină ca antipiretic și analgezic.

Acidul salicilic se folosește la conservarea produselor alimentare, la obținerea unor medicamente folosite în tratamentul antireumatic și la fabricarea anumi-
tor coloranți.

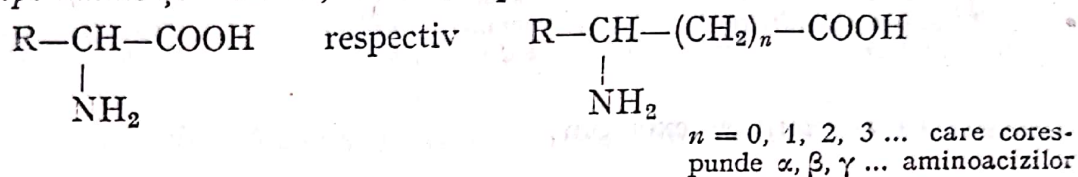
Acidul galic (acidul 4-pirogaloicarboxilic) este componenta principală a taninurilor. În stare liberă se găsește în coaja de stejar, în frunzele de ceai și în gogoșile de ristic. Se obține prin hidroliza taninului la fierbere cu acizi diluați. Prin încălzire la 220°C se decarboxilează trecând în pirogalol:



Acidul galic are proprietăți reducătoare, reduce reactivul Fehling și reactivul Tollens. Se folosește în laboratoarele foto ca reducător. Cu clorura ferică dă un precipitat albastru-închis.

AMINOACIZI

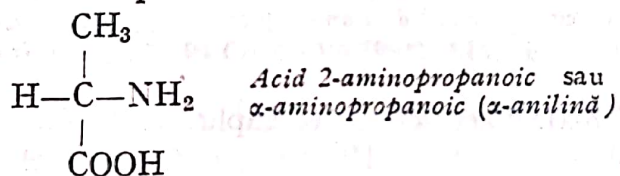
Aminoacizii sînt substanțe organice care conțin în molecula lor una sau mai multe grupe amino și carboxil, care corespund formulei generale:



În natură se cunosc peste 200 de aminoacizi. În compoziția protidelor intră circa 20–22 de aminoacizi.

13.1. NOMENCLATURĂ

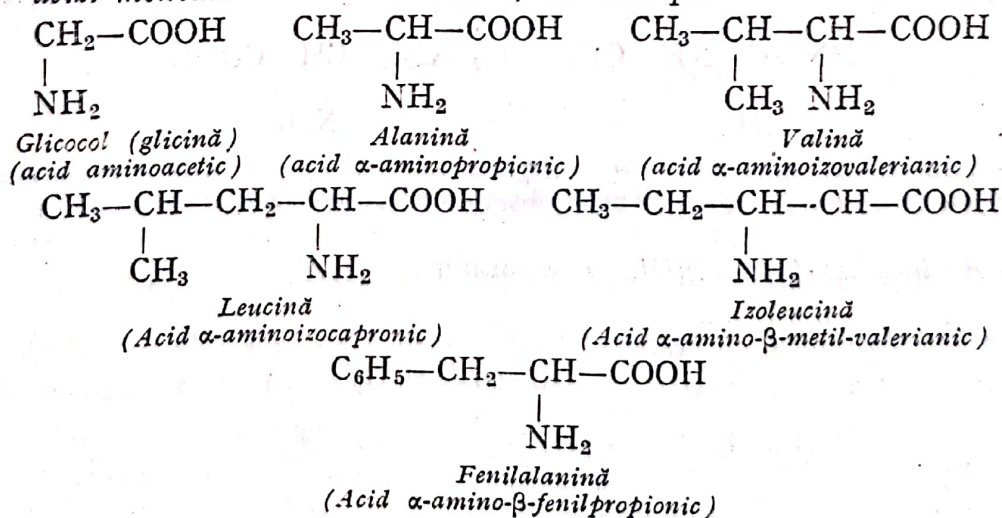
Aminoacizii se denumesc prin adăugarea prefixului *amino* la numele acidului, precizînd poziția grupelor amino față de grupele carboxil prin cifre sau litere grecești. De exemplu:



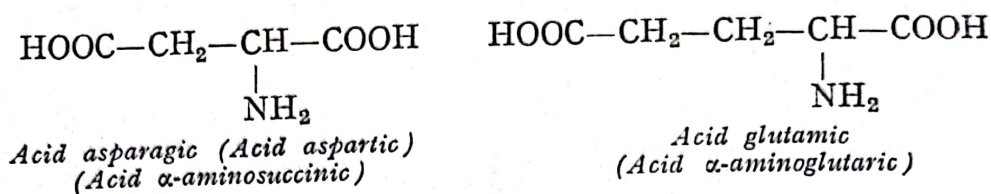
13.2. CLASIFICARE

α -aminoacizii se clasifică în:

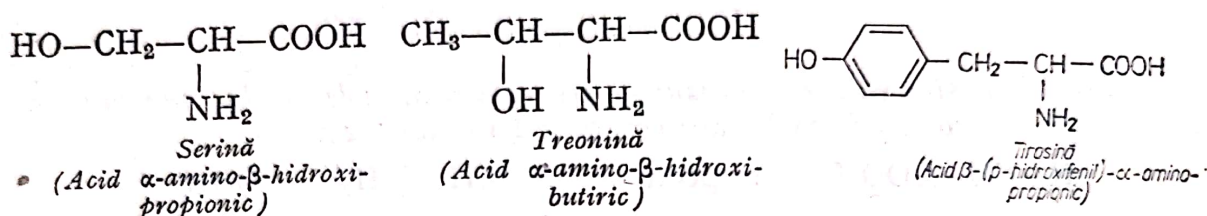
— acizi monoamino-monocarboxilici, de exemplu:



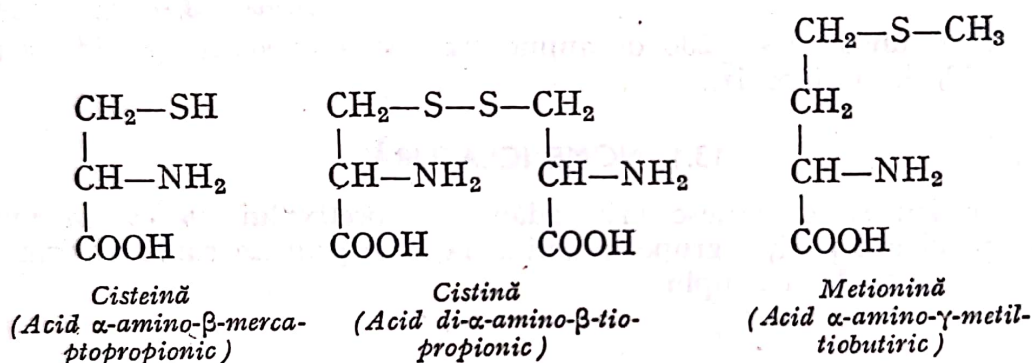
— *acizi monoamino-dicarboxilici*, de exemplu:



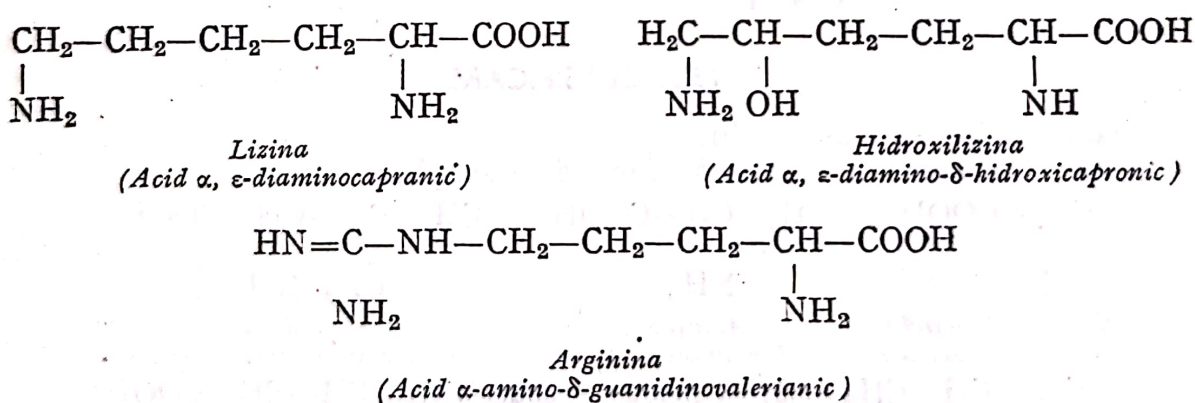
— *hidroxiaminoacizi*, de exemplu:



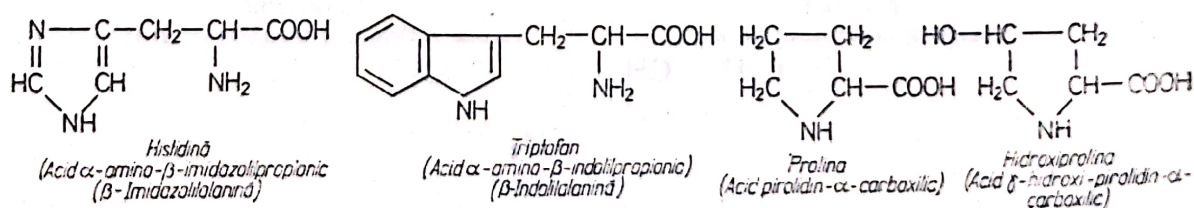
— *tioaminoacizi*, de exemplu:



— *Acizi diamino-dicarboxilici*, de exemplu:

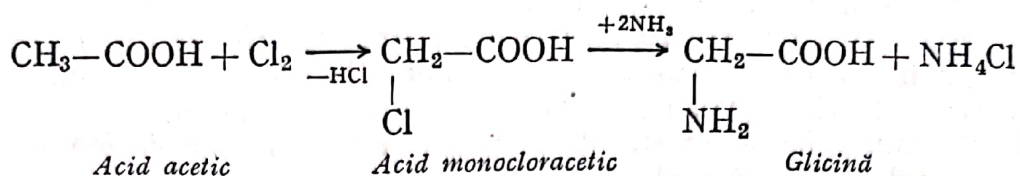


— *Aminoacizi heterociclici*, de exemplu:

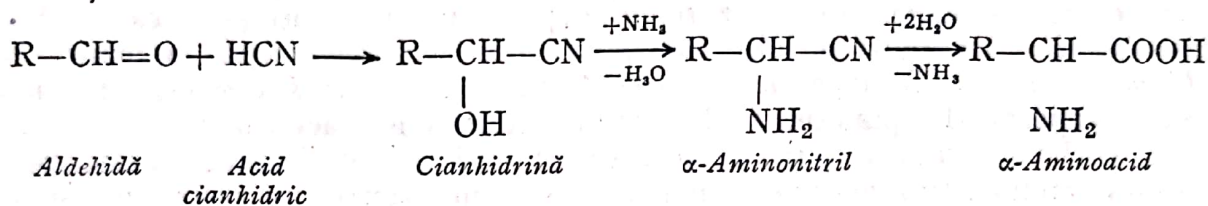


13.3. METODE DE PREPARARE

1) Prin halogenarea și tratarea cu amoniac a acizilor organici:



2) Din compuși carbonilici prin adădire de acid cianhidric, tratare cu amoniac și hidroliza aminonitrililor rezultă:



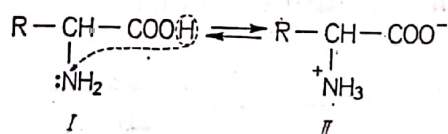
3) Prin hidroliza proteinelor, care se poate face atât în mediul bazic, cât și în cel acid.

13.4. PROPRIETĂȚI FIZICE

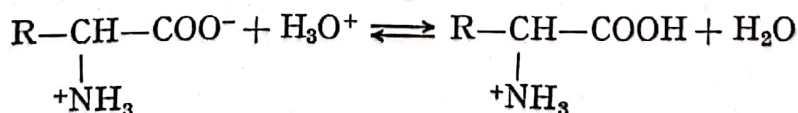
Aminoacizii sînt substanțe cristaline cu puncte de topire ridicate. (Peste 250°C). Majoritatea se dizolvă în apă dar sînt insolubili în solvenți nepolari, asemănîndu-se cu substanțele ionice. Majoritatea aminoacizilor sînt substanțe optic active.

13.5. PROPRIETĂȚI CHIMICE

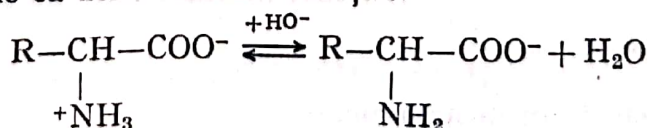
1) *Structura aminoacizilor.* Întrucît aminoacizii conțin în molecula lor atât o grupare (—NH₂) cît și una (—COOH), vor avea evident o funcție bazică și una acidă. În acest context formularea obișnuită de tip (I) nu poate reprezenta corect structura acestor substanțe, deoarece cele două grupări se vor neutraliza reciproc, astfel încît structura corectă a aminoacizilor este de tip ioni bipolari (zwitterion, amfioni) formula (II):



Datorită structurii de tip ioni bipolari, ei pot să formeze săruri atât în reacție cu acizii cît și cu bazele (caracter amfoter). Astfel în mediu acid ei vor reacționa ca baze:



iar în mediul bazic ca acizi conform reacției:



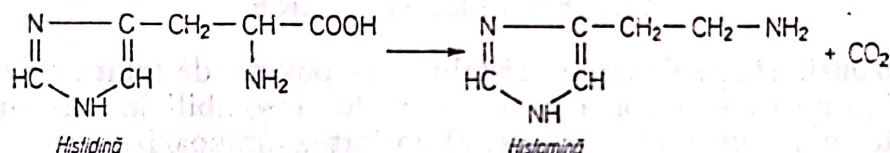
Adăugând deci într-o soluție de aminoacid un acid oarecare, ionii de hidrogen vor fi consumați conform primei reacții, iar dacă adăugăm un hidroxid alcalin, ionii oxidril vor fi consumați conform reacției a doua. În ambele cazuri *pH*-ul soluției nu se schimbă prea mult (rămâne aproape constant).

2) *Punctul izoelectric*. În soluție acidă aminoacizii există sub formă de cationi, iar în cea bazică, sub formă de anioni. În acest context sub acțiunea unui curent electric, ei vor migra fie la catod, fie spre anod.

Dacă aminoacizii ar exista în soluție apoasă numai sub formă amfionică, soluția ar trebui să aibă același *pH* ca și apa pură. Realitatea demonstrează că aceste soluții au caracter foarte slab acid deoarece grupa carboxil este ceva mai ionizată decât grupa amino. Adăugând un acid peste soluția unui aminoacid, echilibrul de ionizare se deplasează spre formarea cationului.

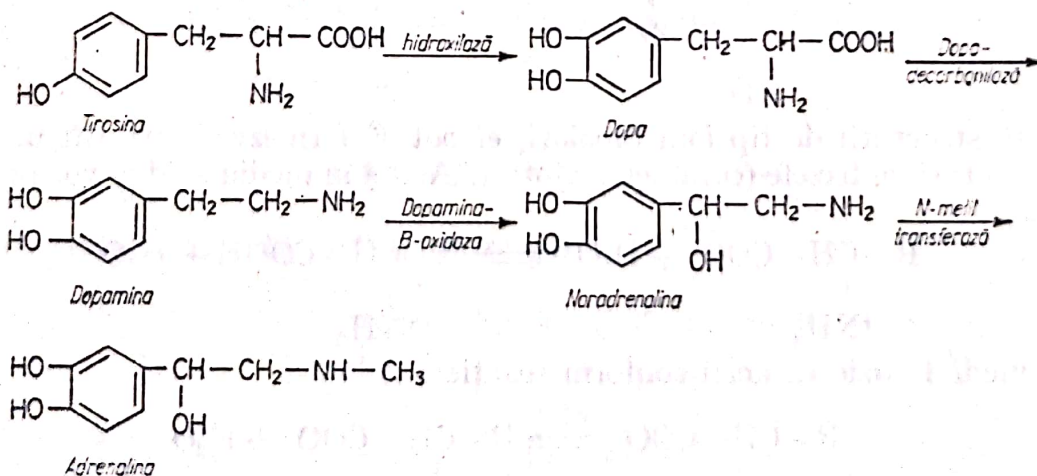
Punctul izoelectric al unui aminoacid este acea concentrație a ionilor de hidrogen, la care soluția sa conține în proporție egală anionii și cationii aminoacidului respectiv. La punctul izoelectric migrația ionilor încetează.

3) *Decarboxilarea aminoacizilor*. Aminoacizii se pot decarboxila în organismul animal sub acțiunea unor enzime (aminoacizi decarboxilaze) și se transformă în amine. Aminele formate în organism prin decarboxilarea enzimatică a aminoacizilor se numesc *amine biogene*. Unele amine biogene sînt toxice, dar altele au un rol deosebit, exercitînd diferite acțiuni farmacodinamice. Astfel, prin decarboxilarea histidinei rezultă histamina:



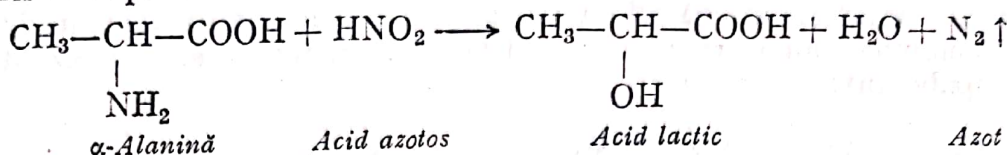
Histamina este un vasodilatator, stimulează secreția sucului gastric și reglează tonusul fibrelor musculare netede. La omul sănătos histamina din ser este legată de o γ -globulină. Capacitatea serului de a lega histamina se numește *histaminopexie*. Această capacitate este diminuată sau chiar absentă la bolnavii de alergii, în fazele înaintate ale acestora.

Din triptofan provin două amine biogene: *triptamina* și *serotonina* (5-hidroxitriptamina). Serotonina este implicată în procesele inflamatorii și în migrene. Triptamina este un hipertensiv. Transformări biochimice interesante suferă și tirozina care este precursorul adrenalinei și tiroxinei, hormoni foarte importanți pentru organismul animal. Iată de exemplu seria reacțiilor de sinteză biologică în organismul animal a adrenalinei pornindu-se de la tirozină:



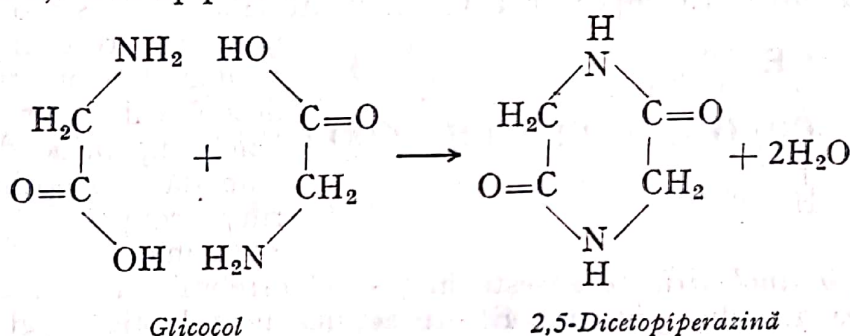
Adrenalina are efect antihistaminic.

4) *Desaminarea aminoacizilor.* O reacție foarte importantă a aminoacizilor are loc între aceștia și acidul azotos (în mediu acid), din care rezultă hidroxiacizii corespunzători:

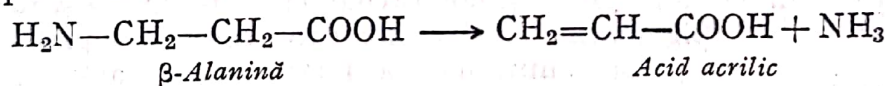


Această reacție servește la determinarea cantitativă a grupărilor aminice din aminoacizi și proteine prin metoda *von Slyke* (se măsoară volumul de azot degajat). Această reacție are loc și în natură prin procese biochimice care au loc sub acțiunea unor drojdii sau mușcăiuri.

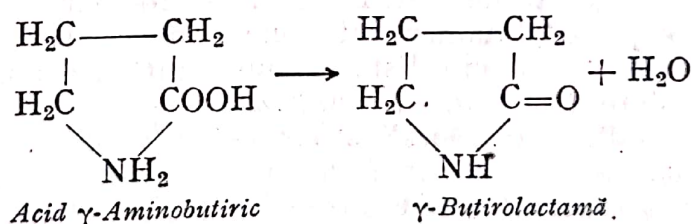
5) *Descompunerea termică a aminoacizilor.* Prin încălzire, aminoacizii pot suferi transformări caracteristice care pot servi la stabilirea poziției grupelor aminice față de cele carboxilice. Astfel, α -aminoacizii dau prin încălzire derivați ai 2,5-diketopiperazinei:



β -aminoacizii pierd ușor amoniac la încălzire și trec în acizii α , β -nesaturați corespunzători:

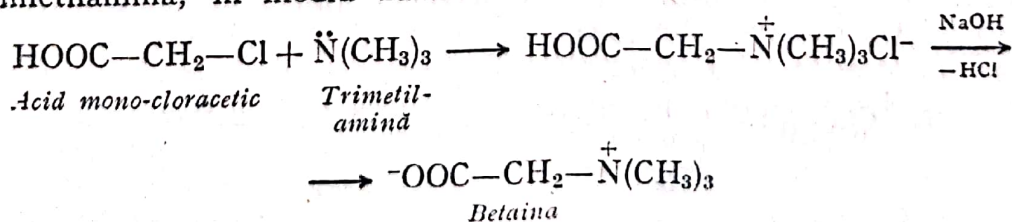


γ și δ -aminoacizii prin încălzire elimină apă și trec în lactame:



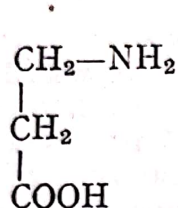
13.6. BETAINE

Derivații metilați cuaternari ai aminoacizilor se numesc betaine. Cel mai cunoscut reprezentant al acestei clase de substanțe este *betaina* propriu-zisă, care se găsește în sfecla de zahăr. Ea se obține ușor din acid monocloracetic și trimetilamină, în mediu bazic:

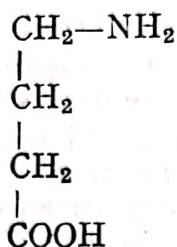


13.7. AMINOACIZI NECONSTITUENȚI AI PROTEINELOR

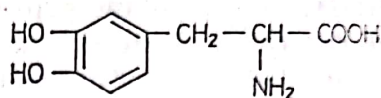
În afara aminoacizilor care intră frecvent în compoziția proteinelor, în natură apar numeroși aminoacizi cu alte roluri. Ei sînt intermediari în diverse reacții biochimice sau intră în compoziția unor biomolecule. Reprezentanții lor principali sînt:



β-Alanina

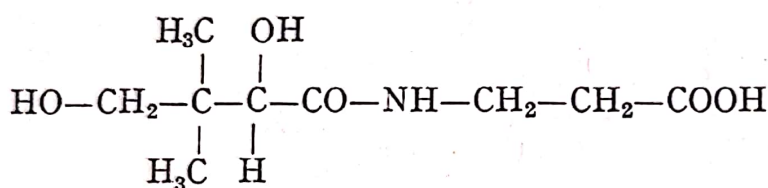


Acid γ-aminobutiric



Dihidroxiifenilalanina (Dopa)

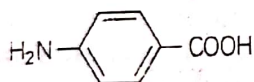
β-Alanina intră în compoziția acidului pantotenic, care este o vitamină



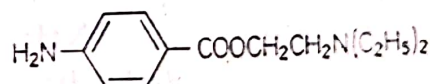
necesară creșterii păsărilor și mamiferelor, precum și dezvoltării unor bacterii. Unele dipeptide de origine animală (carnozina, anserina) conțin de asemenea *β-alanină*.

Acidul γ-aminobutiric se găsește în țesutul cerebral, unde rezultă prin decarboxilarea acidului glutamic. El are acțiune neuroleptică (reglează sistemul nervos central datorită acțiunii sale inhibitoare).

Dopa apare ca intermediar în biosinteza hormonilor medulosuprarenali numiți și catecolamine (adrenalina și noradrenalina). Mai apare și în formarea pigmentilor melaninici care colorează pielea.



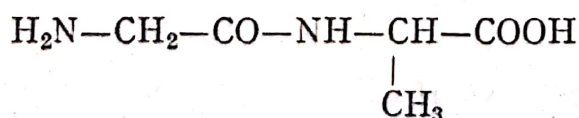
Un aminoacid aromatic important este acidul *paraaminobenzoic*. El este răspîdit în plante, în țesuturile animale și în microorganisme. El participă la formarea acizilor pteroilglutamici, intervine în procesul de creștere, stimulează sinteza acidului pantotenic. Este o componentă a acidului folic. De la el derivă *novocaina* sau *procaina*, un anestezic foarte bun. Acțiunea anestezică locală a *procainei* este mai slabă decît a *cocainei*, dar are avantajul că are o toxicitate mult mai mică decît a alcaloidului.



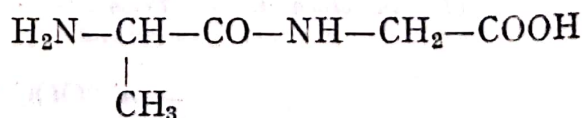
Procaina

13.8. PEPTIDE

Peptidele sînt substanțe cu structură amidică, rezultate prin condensarea a două sau mai multe molecule de aminoacizi. Din doi aminoacizi diferiți pot rezulta două peptide izomere, ce se deosebesc prin secvența aminoacizilor componenți. De exemplu din glicocol și alanină se formează două peptide și anume:



Glicilalanină



Alanilglicină

După numărul aminoacizilor din moleculele peptidelor, acestea se divid în două clase și anume: *oligopeptide* (di-, tri-, tetra-peptide etc.) și *polipeptide* provenite prin eliminarea apei din 10 ... 100 molecule de aminoacizi. Convențional s-a stabilit că polipeptidele sînt substanțe cu masă moleculară sub 10 000, iar proteinele peste 10 000.

Numărul moleculelor de peptide ce pot rezulta dintr-un număr oarecare de aminoacizi este foarte mare. Așa, de exemplu, din șase aminoacizi diferiți pot să rezulte 720 hexapeptide izomere, iar din zece aminoacizi diferiți pot rezulta 3 600 000 decapeptide. În acest fel se explică marea diversitate a proteinelor, cu toate că ele sînt constituite dintr-un număr relativ mic de aminoacizi.

O serie de peptide rezultă ca produși intermediari la hidroliza acidă sau enzimatică a proteinelor. Reacția servește la stabilirea structurii proteinelor din care provin.

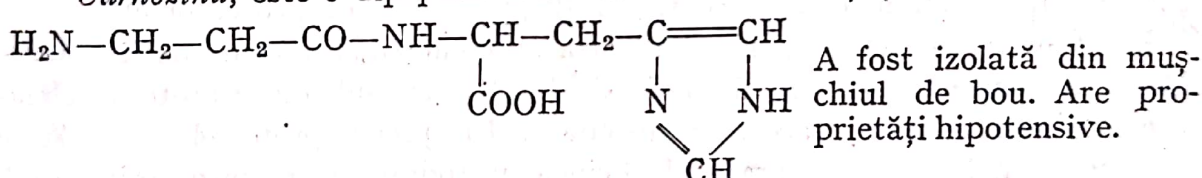
13.8.1. PROPRIETĂȚILE PEPTIDELOR

Peptidele au proprietăți asemănătoare cu aminoacizii, Majoritatea sînt solubile în apă și insolubile în alcool absolut. Dau unele reacții chimice asemănătoare cu proteinele. De exemplu, peptidele reacționează cu sărurile de cupru în mediu alcalin, producînd o culoare albastru-violetă (reacția biuretului). Prin hidroliză acidă, bazică sau enzimatică peptidele dau aminoacizii corespunzători.

13.8.2. REPREZENTANȚI

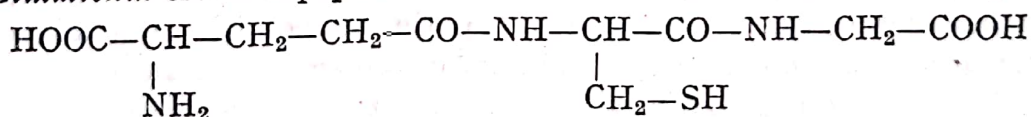
În organismele animale au fost identificate unele peptide cu importante funcții biochimice.

Carnozina, este o dipeptidă formată din histidină și β -alanină:

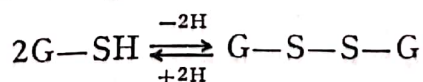


Anserina este derivatul *N*-metil-histidinei cu β -alanină și a fost izolată din mușchiul păsărilor.

Glutationul este o tripeptidă formată din acid glutamic, cisteină și glicocol:



Grupa tiolică ($-\text{SH}$) a glutationului este reducătoare. Două molecule de glutation se pot transforma în glutation oxidat:



Datorită capacității sale de a trece ușor din forma oxidată în forma redusă și invers, glutationul are un rol important în procesele de oxido-reducere din organismele vii, avînd capacitatea de a transporta hidrogen. Forma redusă protejează acidul ascorbic, adrenalina și hemaglobina contra oxidării. Are și acțiune antitoxică.

PROTEINE

Proteinele sînt compuși macromoleculari naturali cu structură complexă, care prin hidroliză se transformă în α -aminoacizi. Alături de apă, săruri minerale, lipide, glucide, vitamine, enzime, proteinele sînt componente esențiale ale celulelor organismelor animale. Viața nu ar fi posibilă fără existența proteinelor. Ele manifestă o proprietate neîntîlnită la alte combinații, și anume specificitatea. Fiecare specie animală sau vegetală are proteinele ei, care se deosebesc de proteinele altor specii. Chiar în cadrul aceleiași specii pot exista deosebiri între proteinele indivizilor. De aceea numărul proteinelor naturale este extrem de mare.

În organismele animale și vegetale proteinele au roluri foarte diferite și importante. De exemplu, enzimele sînt catalizatorii reacțiilor biochimice care au loc în organismele vii, hemoglobina este pigmentul respirator pentru că are capacitatea de a transporta oxigenul de la plămîni la țesuturi, anticorpii sînt substanțe proteice care apără organismul de acțiunea microorganismelor dîndu-i imunitate, hormonii reglează diferite funcții ale glandelor endocrine, substanța contractilă din mușchi are proprietatea de a transforma energia chimică în energie mecanică, colagenul din piele are rol protector etc.

Plantele au capacitatea de a sintetiza aminoacizii din combinațiile anorganice ale azotului, iar din aminoacizi sintetizează substanțe proteice. Organismele animale nu au această capacitate. Ele preiau proteinele din plante sau din animale, odată cu hrana. Proteinele introduse în organism prin hrană sînt hidrolizate în aminoacizi prin digestie, cu ajutorul unor enzime. Aminoacizii formați trec prin pereții intestinali în sînge și sîrvesc apoi celulelor pentru sinteza proteinelor proprii, specifice organismului. Proteinele din carne, lapte, ouă, pește, creier, soia și grîu, conțin aminoacizii esențiali, necesar funcționării organismului. În schimb, unele proteine vegetale ca zeina din porumb nu au toți aminoacizii esențiali (în zeină nu se găsește triptofan) și animalele hrănite exclusiv cu aceste proteine pot căpăta tulburări organice sau nu se pot dezvolta normal.

14.1. CLASIFICAREA PROTEINELOR

După produșii de hidroliză, proteinele se pot clasifica în două categorii:

- *proteine propriu-zise, formate numai din aminoacizi;*
- *proteide, care în afara aminoacizilor conțin și alte substanțe neproteice.*

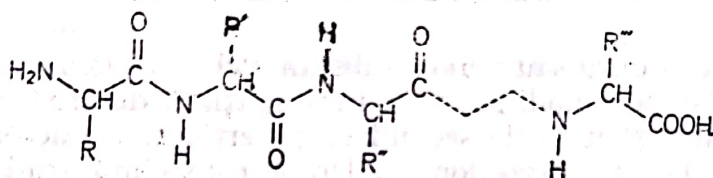
14.2. COMPOZIȚIA PROTEINELOR

Toate proteinele conțin cele cinci elemente componente ale aminoacizilor: carbon (50—52%), hidrogen (6,5—7,5%), oxigen (21—24%), azot (15—18%) și sulf (0,5—2%). Unele proteine conțin și cantități mici din alte elemente ca: fosfor, halogeni, fier, magneziu, cupru.

Prin hidroliza proteinelor rezultă în mod constant circa 20 de α -aminoacizi. Foarte rar se izolează și alte tipuri de aminoacizi în afara celor arătați la capitolul respectiv. De multe ori în afara aminoacizilor, prin hidroliza substanțelor proteice mai rezultă și acid fosforic, acizi nucleici, zaharide etc.

14.3. STRUCTURA PROTEINELOR

Dacă prin hidroliza proteinelor rezultă α -aminoacizi, înseamnă că aceste substanțe sînt formate prin policondensarea aminoacizilor. Moleculele proteinelor sînt construite din catene polipeptidice lungi de forma:



Radicalii R, R', R'', R'''... sînt diferiți. Ordinea în care ei se succed diferă de la o proteină la alta. Lanțurile macromoleculare ale proteinelor au în structura lor numai legături simple în jurul cărora atomii se pot roti. Datorită acestei rotații, macromoleculele pot adopta diferite conformații. Dintre aceste conformații foarte frecventă este cea elicoidală denumită α -elice (fig. 8).

Această conformație este singura care permite stabilirea unui număr maxim de legături de

hidrogen între grupările $>C=O$ și $>N-H$ din lanțul macromolecular. În afara acestor legături, se mai stabilesc și altele între lanțurile macromoleculare, datorită grupelor $-NH_2$; $-COOH$, $-OH$ și $-SH$. Lanțurile macromoleculare ale proteinelor se pot împacheta formînd structuri fibroase, sau se pot încolăci strîns, în formă de ghem, formînd structuri globulare caracteristice proteinelor globulare. De aceea, în tratatele de specialitate se vorbește despre o structură primară a proteinelor care arată ordinea resturilor de aminoacizi din catenele polipeptidice, despre o structură secundară, care arată modul regulat în care catenele polipeptidice ale unei molecule de proteină sînt aranjate în spațiu, despre o structură terțiară, care arată aranjarea spațială a unor segmente cu o dispunere regulată (care se repetă) și despre o structură cuaternară, care arată combinațiile dintre două sau mai multe catene polipeptidice.

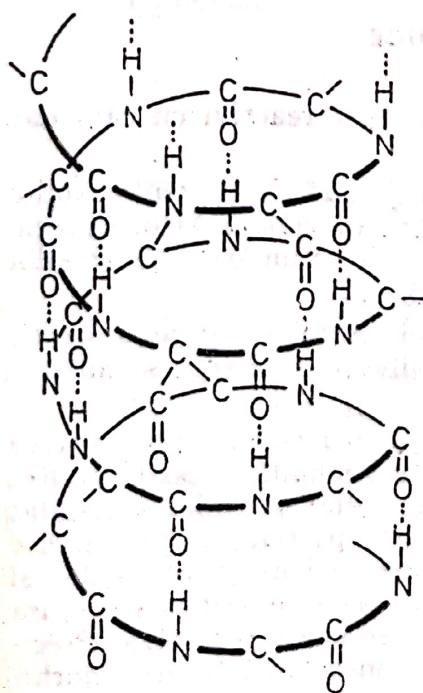


Fig. 8. Schema structurii de α -elice unui lanț proteinic.

14.4. PROPRIETĂȚILE PROTEINELOR

Proteinele sînt substanțe cu mase moleculare foarte diferite ce variază de la cîteva mii la cîteva milioane. La fel ca și aminoacizii, proteinele formează *amfioni*. De aceea moleculele proteinelor migrează într-un cîmp electric. Această proprietate se numește *electroforeză* și stă la baza unor tehnici de fracționare a diferitelor tipuri de proteine dintr-un amestec.

Majoritatea proteinelor, în special cele globulare, sînt solubile în apă sau în soluții saline. Solubilitatea depinde de existența grupelor polare hidrofile localizate pe suprafața moleculei. La concentrații saline scăzute solubilitatea crește, iar la concentrații mari scade pînă la precipitare. În soluții apoase proteinele sînt substanțe optic active levogire. Soluțiile proteinelor au caracter coloidal datorită mărimii moleculelor. De aceea ele nu dializează prin membrane semipermeabile.

14.4.1. DENATURAREA PROTEINELOR

Sub influența căldurii sau a unor substanțe chimice (acizi tari, baze, săruri etc.), proteinele își pot modifica structura spațială datorită desfacerii unor legături care mențin structurile secundară și terțiară. De aceea se trece de la o stare ordonată la una dezordonată. Drept consecință scade solubilitatea proteinei și se produce coagularea (de exemplu albușul de ou prin încălzire coagulează). La proteinele cu activitate fiziologică specifică, cum sînt enzimele, hormonii, anticorpii etc. denaturarea duce la dispariția activității biologice. Denaturarea determinată de căldură este ireversibilă, dar cea cauzată de modificarea pH -ului poate fi reversibilă dacă se revine repede la pH -ul inițial.

14.4.2. PROPRIETĂȚI CHIMICE

Proteinele se pot recunoaște ușor cu ajutorul unor reactivi cu care dau reacții specifice de culoare.

1) *Reacția biuretului*. În mediu alcalin proteinele dau, în prezența ionilor de Cu^{2+} și prin încălzire, o colorație violetă sau albastru-violetă datorită legăturilor peptidice. Intensitatea culorii depinde de numărul legăturilor $-CO-NH-$ cu care formează compuși de tip chelatic.

2) *Reacția xantoproteică*. Prin tratarea unei proteine cu acid azotic concentrat, la rece sau la cald, apare o culoare galbenă. Culoarea se intensifică prin adăugare de $NaOH$ sau amoniac.

3) *Reacții de precipitare*. În funcție de natura reactivilor, precipitarea poate fi reversibilă sau ireversibilă. Precipitarea reversibilă se poate realiza cu electroliți tari în concentrație mare. (Se folosește sulfat de sodiu sau sulfat de amoniu). Precipitarea se datorește deshidratării parțiale a proteinelor din cauza competiției pentru moleculele de apă dintre ionii electroliților și grupările polare sau ionice ale proteinei. În acest caz nu se modifică structura proteică și prin îndepărtarea electrolitului, proteina se poate redizolva. Precipitarea ireversibilă se realizează cu acizi minerali concentrați (azotic, clorhidric), acizi organici (acid sulfosalicilic, picric) și săruri ale metalelor grele (Pb^{2+} , Hg^{2+} , Cu^{2+} , Ag^{+}).

4) *Hidroliza proteinelor*. Proteinele hidrolizează prin fierbere cu acizi sau cu baze. Hidroliza în mediu bazic are loc mai repede decât în mediu acid. Prin hidroliză se formează aminoacizi. În intestinul animal, hidroliza are loc sub acțiunea enzimelor proteolitice.

14.5. REPREZENTANȚI

Albuminele. Sînt proteine globulare, ușor solubile în apă, soluții saline, acizi și baze diluate. Conțin toți aminoacizii cu excepția glicocolului. Prin încălzire la 60—70°C coagulează. Sînt răspîndite în citoplasmă și în diversele lichide ale organismului animal. Astfel serumalbumina se găsește în plasma sanguină, ovalbumina în albușul de ou, lactoalbumina în lapte etc. Ele au roluri diferite ca: soluții tampon pentru păstrarea pH-ului, reglarea presiunii osmotice a sîngelui, rezervă de proteine etc.

Globulinele. Sînt proteine insolubile sau greu solubile în apă, dar solubile în soluții saline diluate. Au mase moleculare mai mici decât albuminele. Sînt cele mai răspîndite proteine din organismul animal. În plasma sanguină se găsesc 38—48% globuline, care se pot separa prin electroforeză în α_1 , α_2 , β_1 , β_2 și γ globuline. Ultimele au un rol deosebit în protecția organismului contra infecțiilor.

Scleroproteinele. Sînt proteine de tip fibros cu rol de susținere și protecție a organismului animal. Importante sînt: keratinele care se găsesc în păr, unghii, pene, copite, coarne. Au conținut mare de sulf (circa 3% în păr și lînă). Sînt insolubile, rezistente din punct de vedere mecanic și nu sînt hidrolizabile de către enzimele proteolitice. Colagenul este componentul proteic principal al pielii, tendoanelor și ligamentelor. Circa 95% din materia organică a oaselor și cartilagiilor este collagen. Conține mult glicocol, prolină și hidroxiprolină. Nu se dizolvă în apă. Prin fierbere cu apă suferă transformări rezultînd gelatine care sînt solubile și hidrolizabile.

14.6. PROTEIDE

Proteidele sînt substanțe proteice legate de substanțe neproteice, numite grupe prostetice. După aceste grupe prostetice se cunosc următoarele proteide mai importante:

- *fosfoproteidele* conțin resturi de acid fosforic esterificate cu grupele hidrofilice, cum ar fi caseina din lapte;
- *nucleoproteidele* conțin acizi nucleici. Acestea au un rol fundamental în dezvoltarea și diviziunea celulei vii;
- *glicoproteidele* au ca grupă prostetică un glucid;
- *cromoproteidele*, au ca grupe prostetice substanțe colorate; un exemplu este hemoglobina, constituită din *hem* și *globină*, care este un pigment respirator.

15

GLUCIDE (HIDRAȚI DE CARBON)

Glucidele, numite și zaharide, sînt cele mai răspîndite substanțe organice din natură. Ele se găsesc în regnul vegetal într-un procent foarte mare, pînă la 85—90% unde au un rol plastic, alcătuiind celulele vegetale, sau constituie un material de rezervă. Plantele sintetizează glucidele din CO_2 și H_2O în procesul de fotosinteză. În organismele animale proporția de glucide este mult mai mică decît în plante, ea fiind cuprinsă între 1,2—1,8%. Organismul animal nu poate sintetiza glucide din CO_2 și H_2O . De aceea animalele preiau glucidele din plante, pentru necesarul lor energetic sau pentru sinteza lipidelor și a proteinelor.

15.1. NOMENCLATURĂ

Numele de „glucide” sau „zaharide” provine de la faptul că majoritatea lor sînt substanțe cu gust dulce. Ele sînt formate din carbon, hidrogen și oxigen, iar raportul dintre H și O este de 2:1 la fel ca în apă. De aceea glucidele au fost denumite și „hidrați de carbon”. Se cunosc derivați ai glucidelor care pe lîngă cele trei elemente de bază mai pot conține azot sau sulf, ori în care raportul H:O nu mai este ca cel din apă.

15.2. CLASIFICAREA GLUCIDELOR

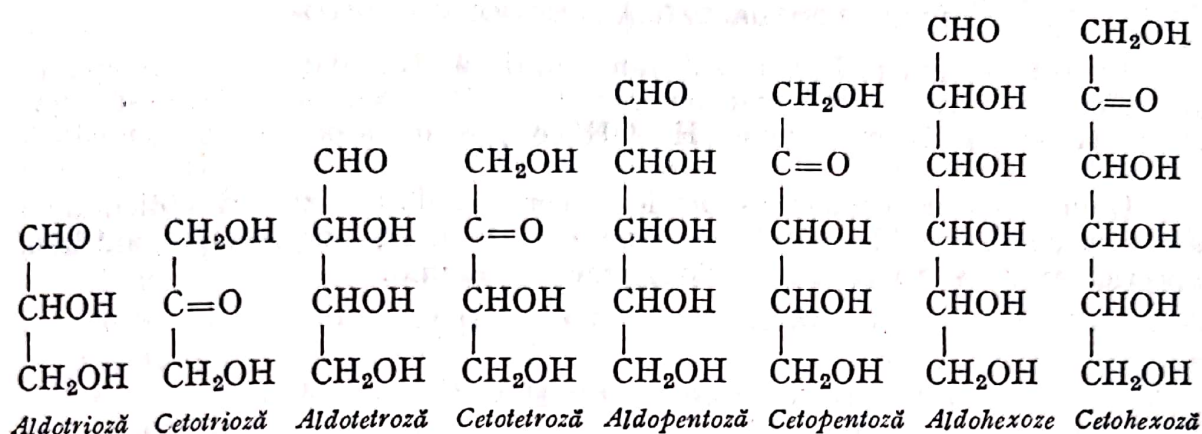
Din punct de vedere chimic, glucidele sînt substanțe polihidroxi-carbonilice (polihidroxi-aldehide sau polihidroxi-cetone). Cele care conțin în moleculă funcțiunea aldehydică se numesc *aldoze*, iar cele cu grupă cetonică se numesc *cetozе*.

După comportarea la hidroliză, glucidele se împart în: *monoglucide* sau *oze* și *poliglucide* sau *ozide*. Ozidele se formează prin condensarea ozelor. Ele pot fi formate numai din monoglucide și se numesc *holozide*, sau din monoglucide și alte substanțe cînd se numesc *heterozide*. Holozidele pot fi formate dintr-un număr mic de monoglucide și se numesc *oligoglucide* sau dintr-un număr mare de monoglucide cînd se numesc *poliglucide*.

15.3. MONOGLUCIDELE (OZELE)

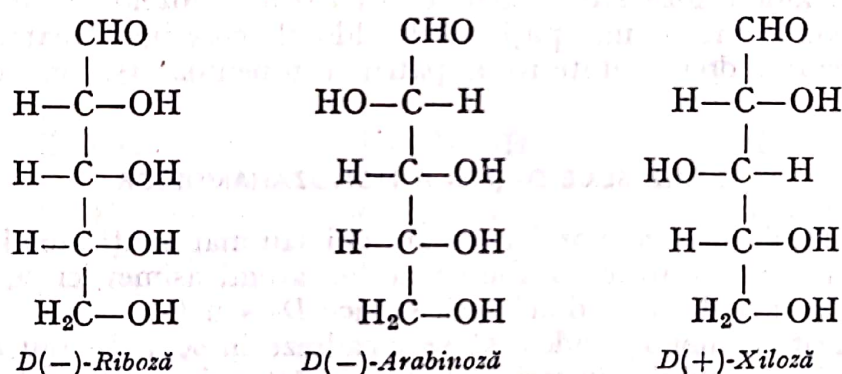
După numărul atomilor de carbon din moleculă, monoglucidele se împart în *trioze*, *tetroze*, *pentoze*, *hexoze* și *heptoze*.

După natura grupării funcționale, fiecare din acestea pot fi *aldoze* sau *cetoze*. De exemplu:

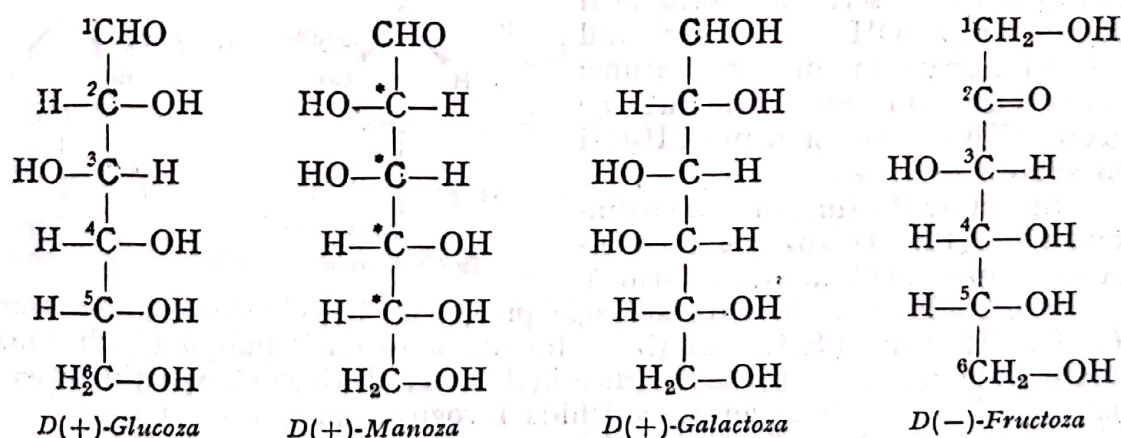


Importante sînt pentozele și hexozele pentru că ele se găsesc în cantități mari în natură, libere sau sub formă de ozide.

Dintre aldopentoză mai importante sînt:



Dintre aldo și cetohexoză mai importante sînt:



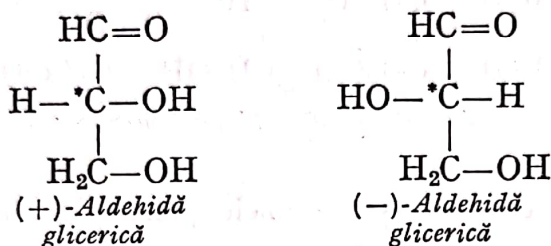
Numerotarea atomilor de carbon în molecula unei monozaharide se face astfel încît carbonul grupării carbonilice să posede cele mai mici numere posibile.

15.3.1. STRUCTURA MONOZAHARIDELOR

15.3.1.1. IZOMERIA OPTICĂ A MONOZAHARIDELOR

În general, glucidele sînt substanțe optic active, datorită existenței în molecula lor a atomilor de carbon asimetrici. Din exemplele date este ușor de remarcat că fiecare grupă CH—OH conține un atom de carbon asimetric ($^{\circ}\text{C}$).

Unui atom de carbon asimetric îi corespund doi izomeri optici, unul *dextrogir* notat cu (+) și altul *levogir* notat cu (—). Așa, de exemplu, aldehida glicerică există sub forma celor doi izomeri și anume:



Unei molecule cu n atomi de carbon asimetrici îi corespund 2^n izomeri optici. Deci vor exista două aldotrioze, patru aldotetroze, opt aldopentozes și șaisprezece aldohexoze stereoizomere. În cazul cetozelor care conțin un atom de carbon asimetric mai puțin decît aldozele corespunzătoare, vor exista deci o cetotrioza, două cetotetroze, patru cetopentozes și opt cetohexoze stereoizomere.

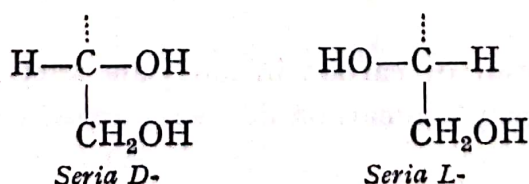
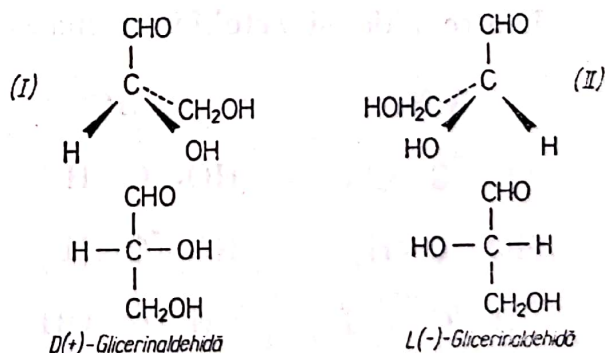
15.3.1.2. SERIE D- și L- A MONOZAHARIDELOR

Cînd molecula unei monozaharide are doi sau mai mulți atomi de carbon asimetrici, apare necesitatea stabilirii acelor atomi asimetrici ce determină apartenența la una din cele două serii sterice *D-* sau *L-*.

S-a hotărît ca monoglucidele să se încadreze în seria *D-* sau *L-*, funcție de configurația atomului asimetric cel mai depărtat de grupa carbonil a catenei respective. Astfel structurii (I) a aldehyde glicerice i s-a atribuit apartenența la seria *D-* formulării în care grupa OH de la carbonul asimetric apare în dreapta, atunci cînd tetraedrul este orientat cu grupa CHO în sus și grupa CH_2OH în spate: $\longrightarrow$

Structura (II) (imaginea de oglindire a structurii I), aparține seriei *L-* și are gruparea OH în partea stîngă.

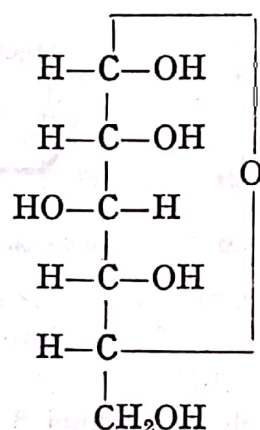
Dacă admitem că toate aldozele provin de la cele două trioze izomere (v. I și II) prin diferite reacții de lungire a catenei, putem concluziona că toate aldozele derivate de la glicerinaldehida dextrogiră aparțin seriei *D-*, iar cele derivate de la glicerinaldehida levogiră, aparțin seriei *L-*:



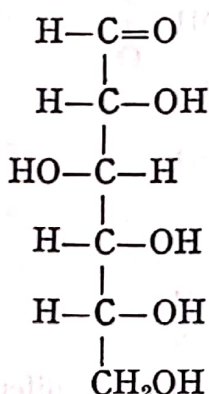
15.3.1.3. STRUCTURA MONOZAHARIDELOR

Majoritatea monozaharidelor au catena neramificată, numărul celor ramificate fiind foarte mic. Prezența grupărilor hidroxilice cu caracter alcoolic în moleculele monoglucidelor, se poate pune în evidență prin unele reacții specifice, ca de exemplu eterificare, esterificare, oxidare etc. Din date experimentale s-a constatat că monozaharidele nu dau toate reacțiile caracteristice grupării carbonil. În acest fel s-a ajuns la concluzia că gruparea carbonilică nu este liberă ca în aldehide sau cetone, ci printr-o adădire intramoleculară, formează cu una din grupările alcoolice din moleculă un *semiacetal ciclic*.

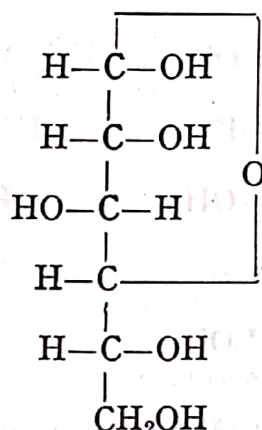
Ca urmare, în structura ciclică rezultată, grupa carbonilică este mascată și în acest fel în locul ei, va apărea o nouă grupă hidroxil, mai activă decât cea, obișnuită, numită *hidroxil glicozidic*. Noile structuri ciclice astfel rezultate sînt formate la aldo și cetohezoze prin semiacetalizarea grupelor hidroxilice din pozițiile 4 sau 5 cu gruparea carbonilică, iar la cetoze cu hidroxilul din poziția 5 sau 6. În acest fel vor rezulta de la aldoze cicluri stabile formate din 5 atomi (4 de C și 1 de O), numite prin analogie cu furanul (v. heterociclii) *cicluri furanozice*, iar zaharida se numește *piranoză*, precum și cicluri de 6 atomi (5 de C și 1 de O) numite prin analogie cu piranul *cicluri piranozice*, iar în acest caz monozaharida se numește *piranoză*:



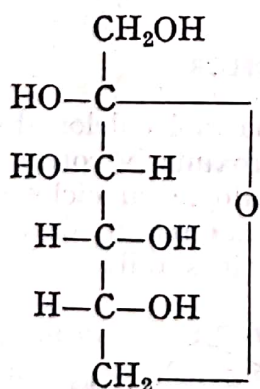
D(+)-Glucopiranoză



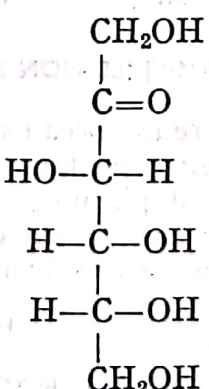
D(+)-Glucoză



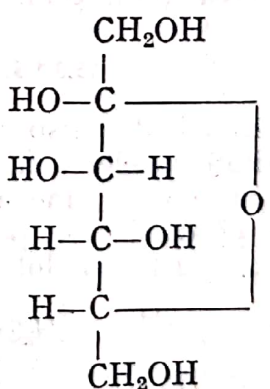
D(+)-Glucofuranoză



D(-)-Fructopiranoză



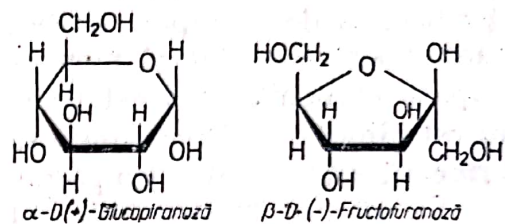
D(-)-Fructoză



D(-)-Fructofuranoză

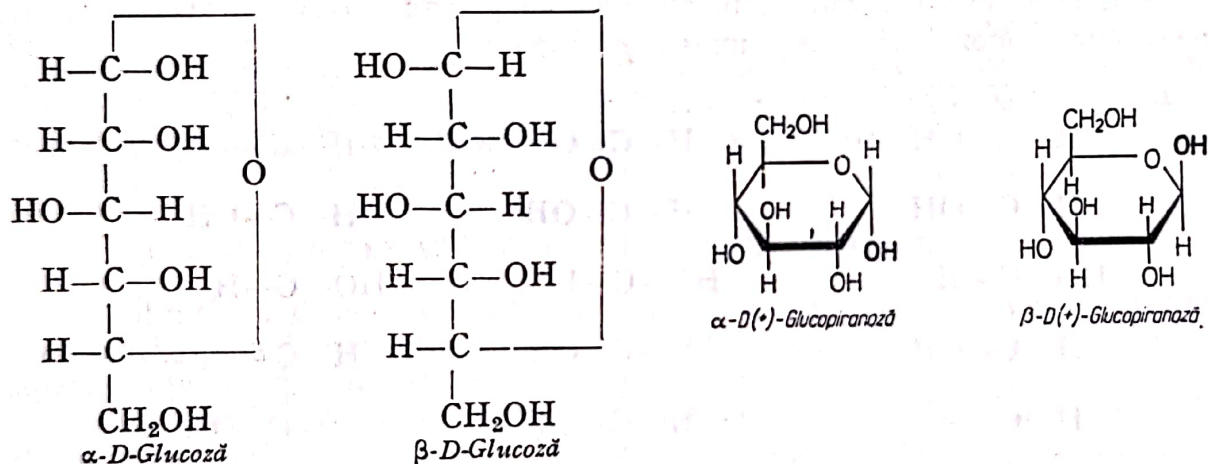
Aceste formule deși sînt simple și accesibile nu pot fi reale, pentru că legăturile dintre carbon și oxigen din ciclul piranozic sau furanozic nu pot fi așa de lungi.

Din aceste motive, W. N. Haworth a propus *formulele de perspectivă*, care sînt mai apropiate de forma reală. În aceste formule structurale ciclurile piranozice sau furanozice sînt reprezentate perpendicular pe planul hîrtiei, iar legăturile mai apropiate de cititor sînt marcate cu linii mai groase. Se recomandă în general ca oxigenul din ciclu să fie situat în spatele planului hîrtiei, iar substituenții formulelor de proiecție aflați în dreapta acestora să se regăsească în formulele de perspectivă, sub planul hîrtiei, iar cele din stînga, să se afle deasupra planului, de exemplu:



15.3.1.4. ANOMERIA (IZOMERIA α -, β -) MONOZAHARIDELOR. MUTAROTAȚIA

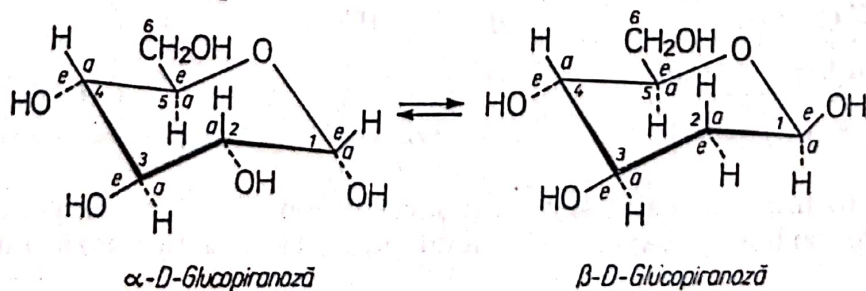
Datorită ciclizării, atomul de carbon al grupei carbonil devine asimetric. În acest fel apar încă doi izomeri optic activi, în funcție de poziția ocupată de hidroxilul glicozidic. Aceștia sînt izomeri supranumerari față de cei 16 izomeri optici ai aldohexozelor, numiți *anomeri* sau formele α - sau β -. Structurile celor doi anomeri sînt următoarele:



Constantele fizice ale formei α - sînt diferite de cele ale formei β -. Prin dizolvarea în apă a unei monoglucide, anomerul α - trece în β - și invers, pînă la stabilirea unui echilibru. Fenomenul se numește *mutarotație*.

15.3.1.5. CONFORMAȚIILE MONOZAHARIDELOR

Formulele de perspectivă nu redau prea exact forma moleculelor, deoarece ele prezintă inelele ca fiind plane. Acest lucru este aproximativ corect numai pentru furanoze și inexact pentru piranoze. Prin analogie cu ciclohexanul, formele piranozice se pot prezenta în cele două forme scaun, dintre care numai cea cu hidroxilul glicozidic axial este conformație stabilă:



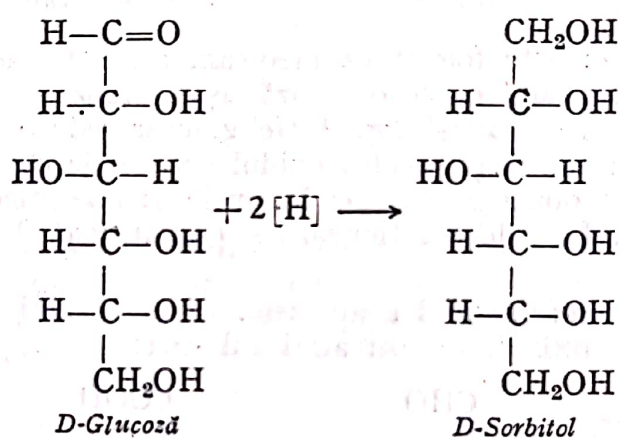
15.3.2. PROPRIETĂȚILE FIZICE

Monoglucidele sînt substanțe solide, cristaline, de culoare albă. Se dizolvă bine în apă și soluțiile obținute sînt incolore. Sînt substanțe greu solubile în alcool și insolubile în eter, cloroform și hidrocarburi. Au gust dulce. Prin încălzire se descompun.

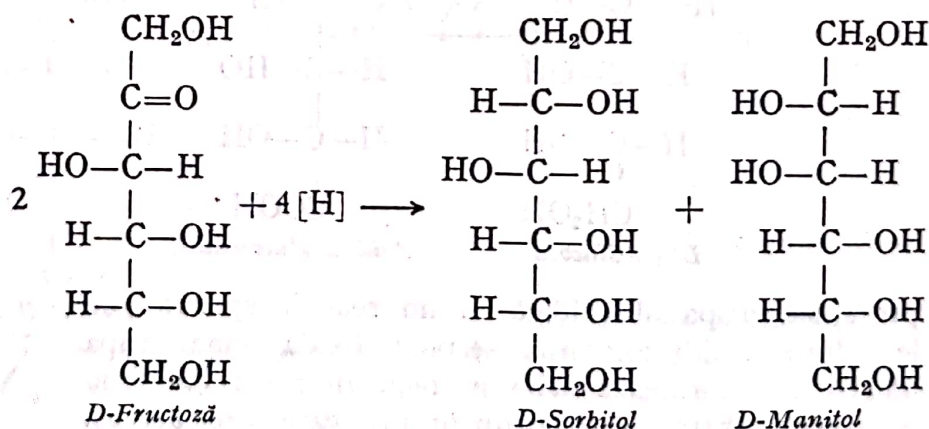
15.3.3. PROPRIETĂȚILE CHIMICE

Monoglucidele pot da reacțiile caracteristice grupelor carbonilice, precum și cele caracteristice grupelor alcoolice.

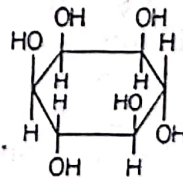
1) *Hidrogenarea monoglucidelor.* Grupa carbonil se poate reduce cu amalgam de sodiu sau cu hidrogen activat catalitic. În acest fel din monoglucide se obțin alcoolii polihidroxilici corespunzători. Astfel, prin hidrogenarea *D*-glucozei se obține *D*-sorbitol:



Prin hidrogenarea *D*-fructozei se obține un amestec de *D*-sorbitol și *D*-manitol:

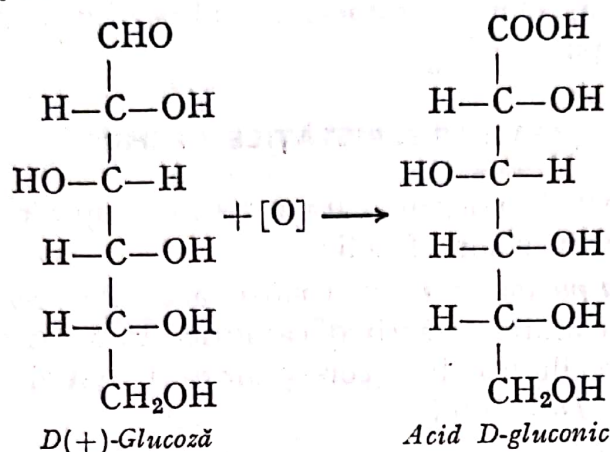


Sorbitolul și manitolul se găsesc în natură în unele plante. Primul se folosește la obținerea vitaminei C. În organismele animale și vegetale se găsesc și alcoolii polihidroxilici ciclici derivați de la pentoze sau hexoze. Cel mai important dintre ei este mezoinozitolul: Acesta este un factor de creștere pentru unele microorganisme, intervine în metabolismul glucidelor și previne încălcarea grasă a ficatului, în special cu colesterol.



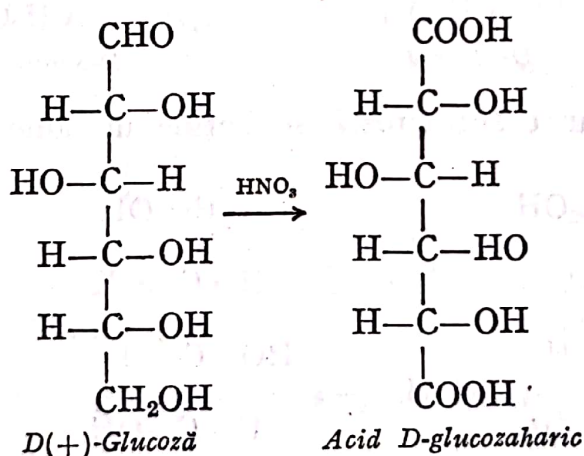
2) *Oxidarea monoglucidelor.* Ozele se pot oxida în mai multe feluri, în funcție de condițiile de reacție.

Prin oxidarea blândă a aldozelor cu apă de brom (sau de clor) se formează acizi aldonic corespunzători:

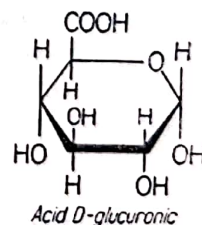


Gluconatul de calciu este folosit ca medicament. Cetozele sînt rezistente la oxidare. Datorită faptului că se oxidează ușor, aldозele sînt substanțe care reduc unele metale din compușii lor. Astfel glucoza reduce cuprul din *reactivul Fehling* prin încălzire și rezultă oxidul cupros de culoare roșie. Reacția este folosită pentru dozarea glucozei la unele analize medicale (la bolnavii de diabet zaharat). La cald reacționează și cu *reactivul Tollens* rezultînd oglinda de argint.

Prin oxidarea mai energică a aldozelor cu acid azotic concentrat se formează acizi dicarboxilici, numiți acizi zaharici:



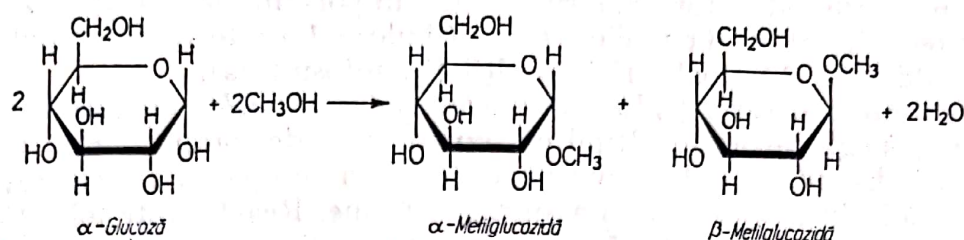
Dacă se protejază grupa aldehydică cu un reactiv specific (cu bisulfid de sodiu sau hidroxilamină) se poate oxida numai grupa alcool primară și se formează acizi uronici. În acest fel de la glucoză se poate obține acidul glucuronic care are aceeași structură cu a glucozei:



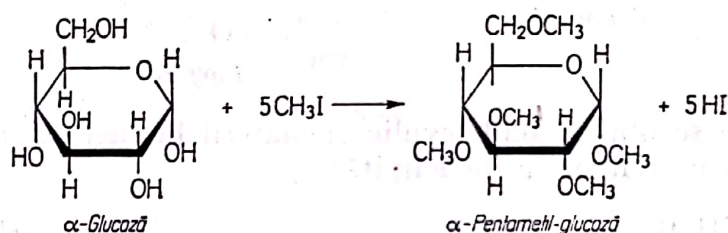
Acizii uronici se formează în plante și intră în compoziția substanțelor pectice și a unor poliuronide. Acidul glucuronic are o mare însemnătate fiziologică. El formează compuși solubili de tip glicozidic cu fenolul și alți compuși hidroxilici, ceea ce duce la eliminarea din organism a acestor compuși toxici, prin urină.

3) *Eterificarea grupelor hidroxil.* Prin încălzirea monoglucidelor cu un alcool, în prezența unei mici cantități de acid clorhidric, se obțin heterozide

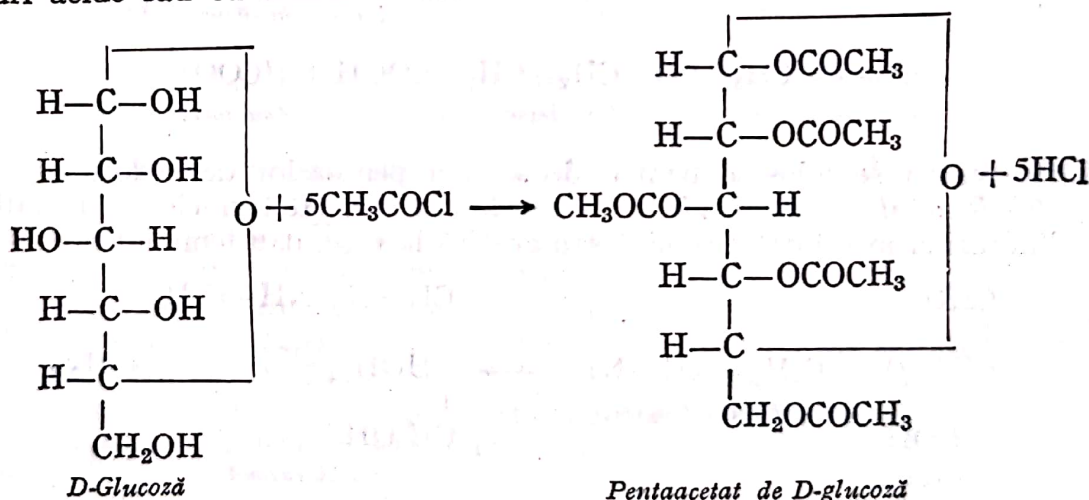
(glicozide). Astfel din glucoză și alcool metilic se formează un amestec de α - și β -metilglucozidă:



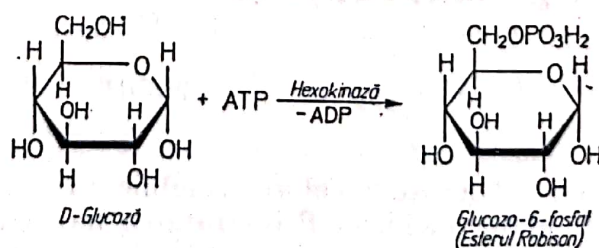
Glicozidele se formează în plante. În natură se cunosc mai multe β -glicozide decât α -glicozide. Primele au gust amar, iar celelalte au gust dulce. Multe glicozide au o deosebită importanță în terapeutică. Prin tratarea monoglucidelor cu iodură de metil, în prezența oxidului de argint sau cu sulfat de metil, în prezența NaOH, se metilează toate grupele hidroxil. Din glucoză se obține pentametil-glucoză:



4) *Esterificarea monoglucidelor.* Toate grupele hidroxil din moleculele glucidelor se pot esterifica, atât cu acizi organici, cât și cu cei minerali. Cel mai ușor se esterifică grupa alcoolică primară. Prin tratarea glucidelor cu cloruri acide sau cu anhidride acide se formează esteri ai acizilor organici:

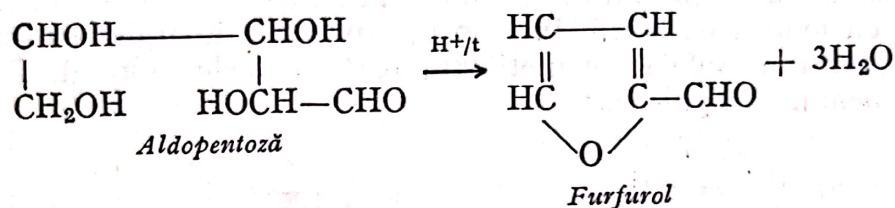


Dintre esterii anorganici ai monoglucidelor cei mai importanți sînt esterii fosforici pentru că ei au un rol biochimic deosebit. Acești esteri se formează în plante prin acțiunea enzimelor. Un exemplu de formare a esterilor fosforici în plante sau animale îl oferă *esterul Robison*:

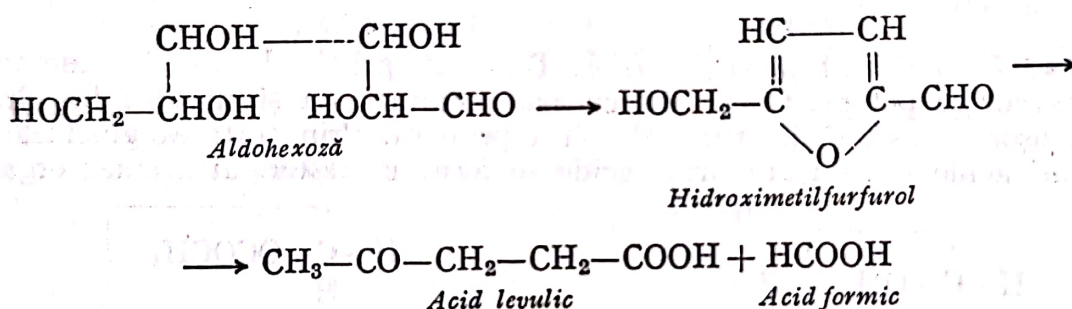


Glucozo-6-fosfatul este un reducător puternic și rezistă la hidroliza acidă. În prezența fosfoglucomutazei se transformă în glucozo-1-fosfat (*esterul C o r i*) care nu mai este reducător. Esterii fosforici importanți sînt și fructozo-1,6-difosfatul (*esterul H a r d e n - Y o u n g*), ribulozo-1,5-difosfatul, acidul 3-fosfoglicerice, aldehida 3-fosfoglicerice și alții (V. fotosinteza).

5) *Acțiunea acizilor și bazelor asupra monoglucidelor.* Bazele descompun neunitar monoglucidele, rezultînd un număr mare de compuși. Prin încălzirea ozelor cu hidroxid de sodiu concentrat se obțin compuși cu o colorație de la galben pînă la brun care depun apoi rășini brune. Reacția este folosită pentru recunoașterea glucidelor. Față de acizii minerali în general monoglucidele sînt mai rezistente. Ele se descompun numai prin încălzire cu acizi concentrați. Astfel, din pentoze se obține furfural:

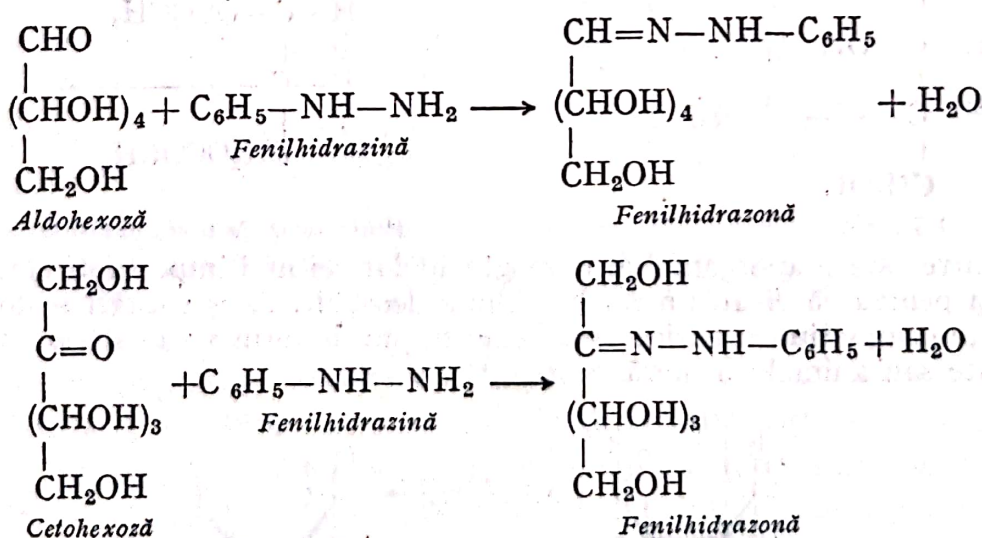


Din hexoze se obține acid levulic și materii humice macromoleculare de culoare brună, cu compoziție nedefinită:



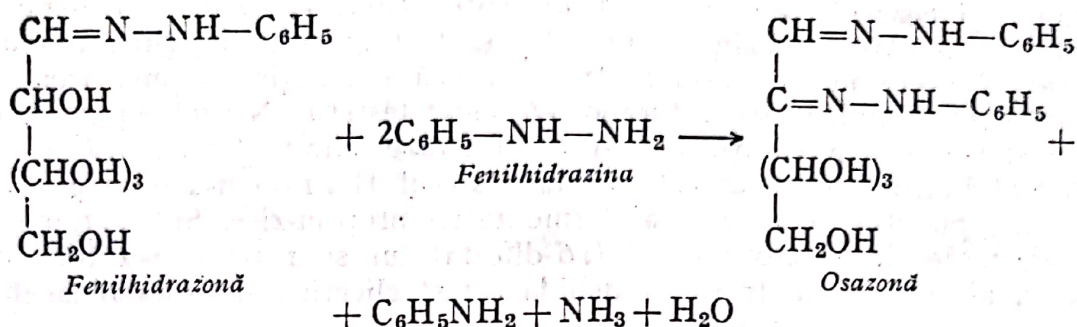
Aceste reacții se folosesc pentru deosebirea pentozei de hexoze.

6) *Reacțiile monoglucidelor cu fenilhidrazina.* Monoglucidele tratate cu fenilhidrazină în soluție alcoolică sau acetică la rece, dau fenilhidrazone:



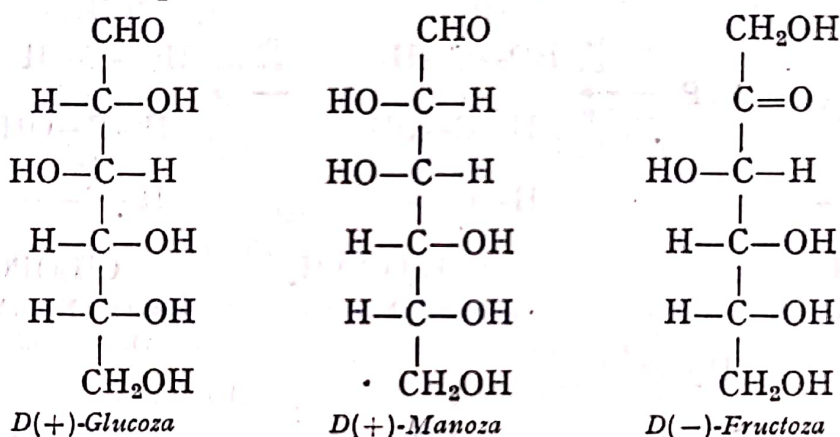
Fenilhidrazonele sînt substanțe incolor, solubile în apă. Prin hidroliză în mediu acid se refac monoglucidele. Prin tratarea monoglucidelor cu fenilhi-

drazină în exces, în soluție acetică și la cald, rezultă *osazone*. Se formează mai întâi o fenilhidrazonă, care reacționează apoi cu încă o moleculă de fenilhidrazină. Dacă se pornește de la o cetoză sau de la o aldooză, se formează aceeași osazonă:

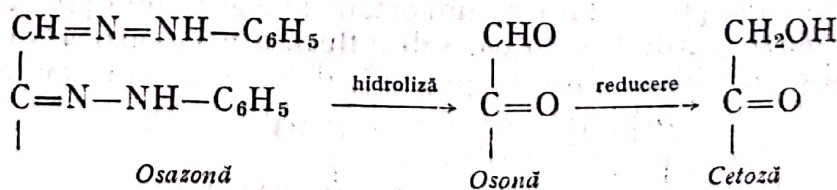


Osazonele sînt substanțe frumos cristalizate, greu solubile în apă, de culoare galbenă. Reacția se folosește pentru identificarea glucidelor.

7) *Epimerie și epimerizare*. Formulele următoarelor hexoze:



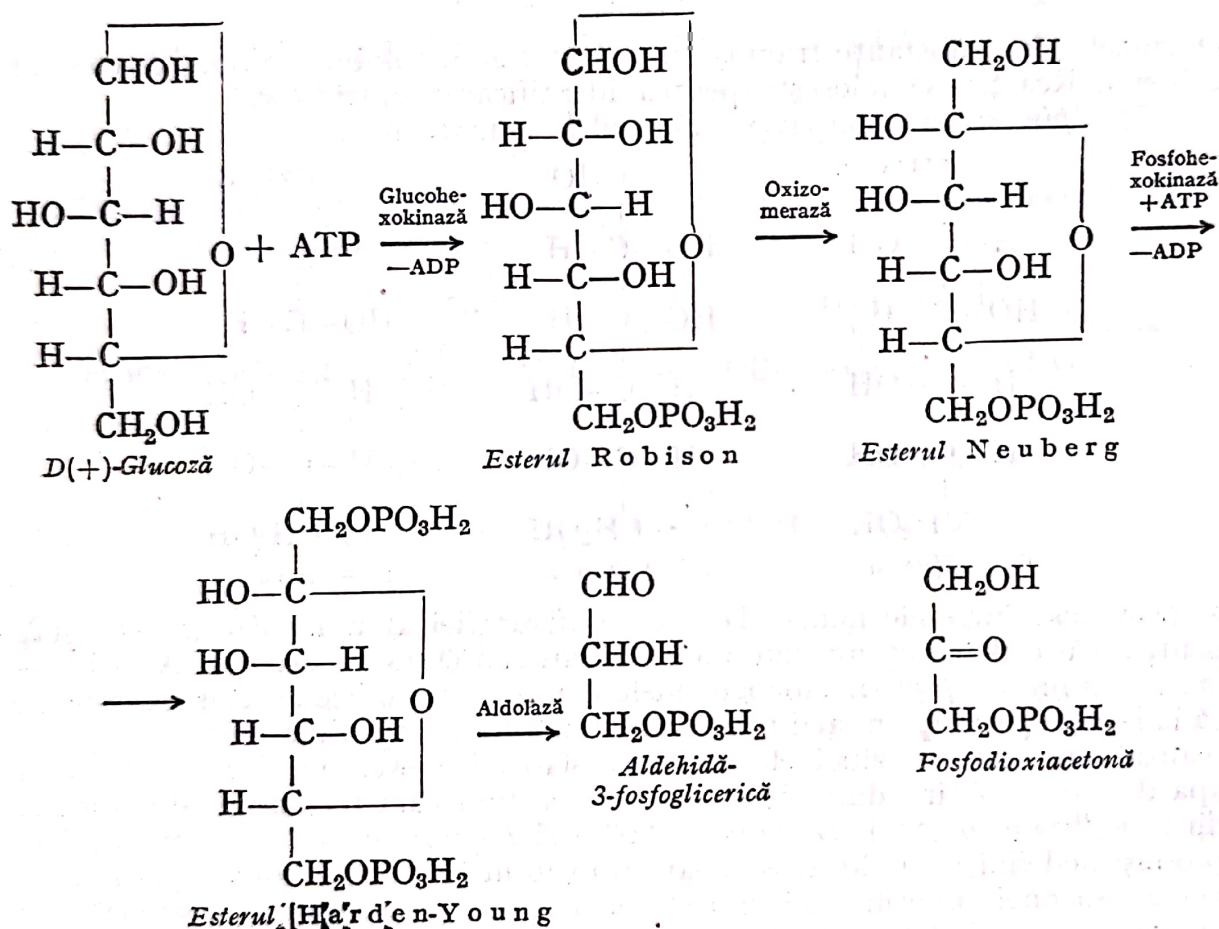
se deosebesc între ele numai datorită configurației atomilor de carbon 1 și 2, pentru că ceilalți atomi din moleculă au configurație identică. Acești izomeri se numesc *epimeri*. Monoglucidele epimere dau osazone identice, pentru că la reacție participă numai primii doi atomi de carbon. Epimerizarea se poate realiza prin tratarea glucidelor cu baze slabe. De exemplu din *D*-glucoză și apă de var se obține după 5 zile, la temperatura camerei un amestec format din: *D*-glucoză (63,5%), *D*-manoza (2,5%) și *D*-fructoză (31%) alături de 3% produși nedefiniți. O aldooză se poate transforma în cetoza epimeră prin obținerea osazonei, hidroliza ei și reducerea osonei rezultate (la hidroliză) cu amalgam de sodiu:



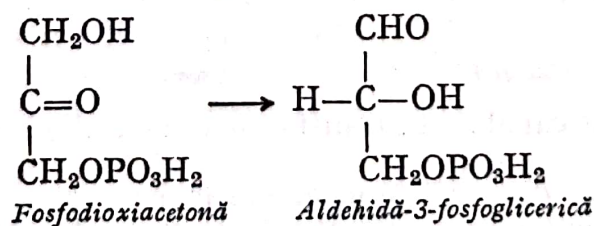
Organismele vii sînt capabile să transforme o monoglucidă în alta sub acțiunea unor enzime.

8) *Fermentația alcoolică*. Monoglucidele fermentează sub acțiunea unor microorganisme. Fermentația alcoolică are loc sub influența enzimelor din drojdia de bere. Aceste enzime nu atacă toate monoglucidele, ci fermentează numai triozele și hexozele. Dintre hexoze cel mai ușor fermentează glucoza,

fructoza și manoză. *D*-galactoză este atacată greu de drojdii, iar glucidele care aparțin seriei *L* nu fermentează deloc. Glucidele sînt degradate în forma mai nestabilă și mai reacționabilă, adică în forma furanozică. De aceea pentru fermentare, formele piranozice sînt transformate în forme furanozice. De exemplu, glucoza liberă este esterificată sub acțiunea unei fosfoferaze numită *hexokinază* a cărei coenzimă este ATP și transformată în glucozo-6-fosfat (esterul *Robison*). Acesta se izomerizează sub acțiunea unei izomeraze numită *oxizomerază*, în fructofuranozo-6-fosfat (esterul *Neuberg*). Acesta se transformă sub influența unei alte fosfoferaze numită *fosfohexokinază* cu coenzima ATP în fructofuranozo-1,6-difosfat (esterul *Harden-Young*). Acest ester este punctul de plecare al fermentației propriu-zise. Sub acțiunea aldolazei, molecula fructofuranozo-1,6-difosfatului se rupe și rezultă esterii fosforici ai celor două trioze: aldehida 3-fosfogliceră și fosfodioxiacetonă:

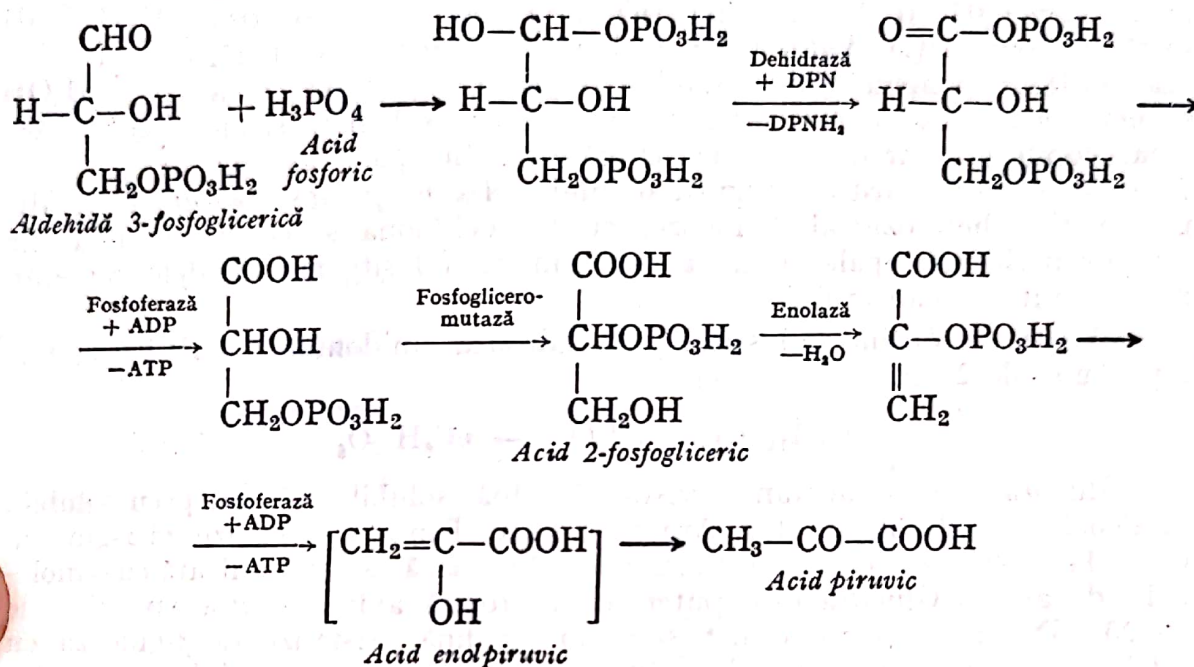


Pentru continuarea procesului este important numai primul produs. Al doilea produs însă nu se pierde pentru că, sub influența unei enzime, fosfodioxiacetonă trece și ea în aldehidă 3-fosfogliceră, deci are loc o epimerizare:

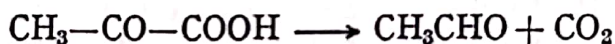


Aldehida 3-fosfogliceră reacționează cu acidul fosforic, apoi este oxidată de o dehidrază a cărei coenzimă este DPN și rezultă acidul 1,3-difosfogliceră.

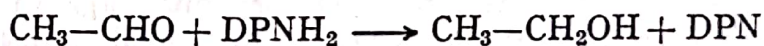
Acest acid cedează un rest fosforic la ADP și se reface ATP prin acțiunea unei fosfoferaze. Acidul 3-fosfoglicerice se izomerizează sub acțiunea unei izomeraze și trece în acid 2-fosfoglicerice. În continuare, o enolază îl transformă în acid fosfoenolpiruvic, iar acesta sub acțiunea unei fosfoferaze cu ADP trece în acidul enolpiruvic și se reface încă o moleculă de ATP. Acidul enolpiruvic trece în acid piruvic, încheindu-se prima fază a glicolizei:



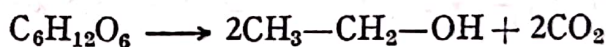
În faza a doua a glicolizei, acidul piruvic este decarboxilat prin acțiunea unei carboxilaze, care are drept coenzimă pirofosfatul de aneurină:



În fermentația alcoolică, dioxidul de carbon format se degajă, iar aldehida acetică este hidrogenată la alcool etilic de către enzima alcooldehidrază a cărei coenzimă este DPNH₂:



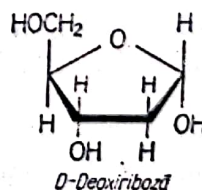
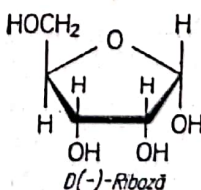
Bilanțul general al procesului poate fi redat astfel:



15.3.4. REPREZENTANȚI

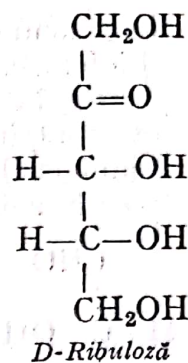
D(+)-Xiloza este foarte răspândită în natură sub formă de xilani, poliglucide care însoțesc celuloza în lemn, paie, coceni de porumb etc. Se obține prin hidroliza acidă a xilanilor. Este o substanță foarte dulce.

D(-)-Riboza împreună cu deoxiriboza sînt componenți esențiali ai acizilor nucleici. Acizii nucleici cu riboză se numesc *acizi ribonucleici* (ARN), iar cei cu deoxiriboză, *acizi deoxiribonucleici* (ADN). În acizii nucleici, riboza și deoxiriboza au structură furanozică și sînt legate de baze purinice, pirimidinice și de acid fosforic.

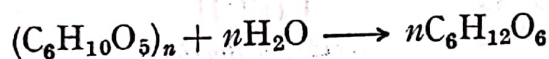


D-Ribuloza este epimeră cu *D-riboza* și are un rol deosebit la asimilarea dioxidului de carbon în plantele verzi →

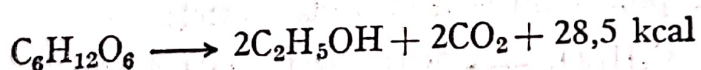
D(+)-Glucoza (dextroza) este cea mai importantă dintre monoglucide. Ea se găsește în stare liberă în fructele dulci, struguri, flori, miere, sînge etc. În sîngele omului concentrația glucozei este aproape constantă, fiind în condiții normale cuprinsă între 0,07—0,11%, la diabetici fiind mai mare. Glucoza intră în compoziția diglucidelor (zaharoză, lactoză, maltoză, celobioză), a poliglucidelor (amidon, celuloză, glicogen) și a numeroase heterozide (arbutina, metilarbutina, salicina, sirin-gina, coniferina etc.). Arbutina se găsește în păr, merișor (*Vaccinum vitis idaea*), strugurii ursului (*Arctostaphylos uva-ursi*) și alte plante. Este heterozid al β-glucozei cu hidrochinona și constituie una din componentele principale ale unor medicamente folosite în actualele cercetări pentru tratarea cancerului.



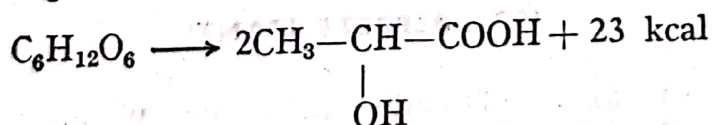
Glucoza se obține industrial prin hidroliza amidonului cu HCl diluat la o presiune de 2 atm:



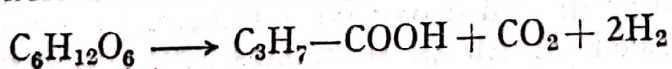
Glucoza este o substanță cristalină, albă, solubilă în apă, greu solubilă în alcool și insolubilă în eter. Are gust dulce. Din apă cristalizează α-glucoza cu *Tt* la 146°C dacă este anhidră, sau la 83°C, dacă este cristalizată cu o moleculă de apă. α-Glucoza este puternic dextrogiră avînd rotația specifică de +120°. Din acid acetic diluat sau din piridină, cristalizează β-glucoza cu *Tt* 150°C și rotația specifică de +19°. În soluție apoasă se stabilește un echilibru între cei doi anomeri datorită mutarotației și unghiul de rotație al planelor luminii polarizate se stabilizează la +52,5°. Proprietățile chimice ale glucozei depind de pH. În mediu bazic (la pH peste 9), glucoza are proprietățile aldehydelor: se oxidează ușor, reduce la cald reactivul Fehling și reactivul Tollens, reacționează cu acidul cianhidric, cu hidroxilamina și cu bisulfitul de sodiu, reducîndu-se la *D-sorbitol*. În mediu acid (la un pH sub 5) nu mai are proprietățile aldehydelor, pentru că se află sub formă ciclică și grupa aldehydică este mascată. Sub acțiunea microorganismelor fermentează. Drojdia de bere și genul *Saccharomyces* în general, transformă glucoza în alcool:



Bacteriile din genul *Bacterium lactis* transformă glucoza în acid lactic:



Bacteriile butirice duc la fermentația butirică a glucozei:

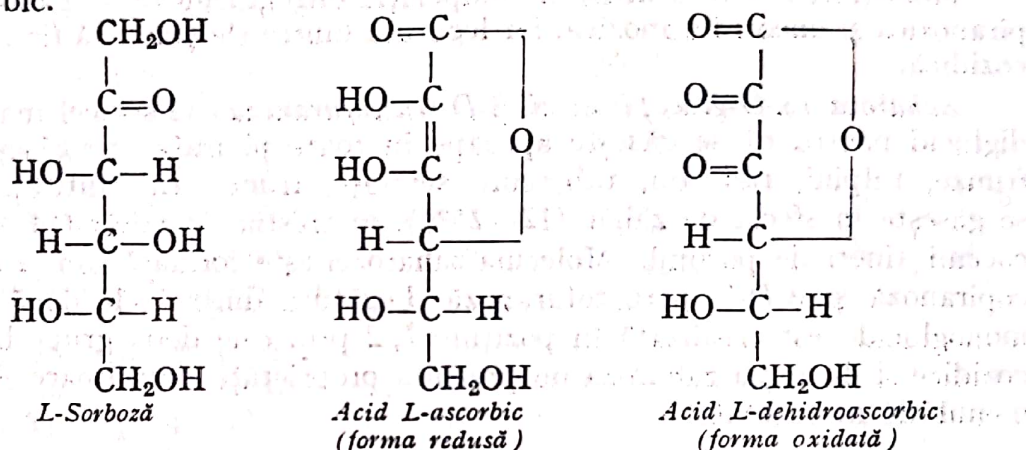


Soluții de glucoză se folosesc în medicină, pentru rehidratare și aport caloric. Valoarea calorică a glucozei este de 4,1 kcal/g.

D(-)-Fructoza (levuloza) se găsește liberă, alături de glucoză, în fructele dulci, flori și în miere. Intră în compoziția unor oligoglucide (zaharoza) și a unor poliglucide (inulina din napi).

D(-)-Fructoza este o substanță solidă, solubilă în apă, mai dulce decât celelalte monoglucide. Se topește la 102°C. Este puternic levogiră. Anomerul α - are rotația specifică -131° și β - are -21° . La echilibru rotația specifică este -88° . Fructoza liberă are structură piranozică, iar în oligoglucide sau în poliglucide are forma furanozică. Drojdiile o fermentează ușor, transformând-o în alcool. Prin hidrogenare trece în manitol și sorbitol. Nu formează heterozide ca glucoza. Fructoza poate să fie folosită pentru îndulcit de către diabetici.

L(-)-Sorboza este o cetohehexoză puțin răspândită în natură, dar este importantă pentru că ea constituie un intermediar în sinteza acidului ascorbic (vitamina C). Se obține prin oxidarea biologică cu *Acetobacter suboxidans* sau cu *Acetobacter xilinum*, a *D*-sorbitolului. Prin oxidarea *L*-sorbozei se formează acidul 2-ceto-*L*-gulonic, care prin enolizare și lactonizare trece în acid ascorbic.



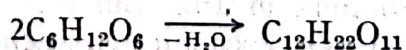
Acidul ascorbic se găsește în fructele și legumele proaspete uneori în cantități destul de mari. Conținutul de vitamină C în 100 g produs vegetal proaspăt este de 50 mg în lămii, 50–100 mg în portocale, 15 mg în tomate, 150 mg în pătrunjel, 250–1 400 mg în măceșe, 120–180 mg în ardei. Foarte bogată în acid ascorbic este și cătina albă (*Hippophae rhamnoides*). În cursul păstrării lor, produsele vegetale și fructele își pierd din conținutul în acid ascorbic. Este un agent reducător puternic și în unele sisteme enzimactice se comportă ca un transportor de hidrogen, intervenind în reacțiile catalizate de oxido-reductaze. În respirația celulară, acidul ascorbic reacționează cu oxigenul, reducându-l la apă sau apă oxigenată. Stimulează activitatea dezaminazelor și a altor enzime, a glicogenogenezei hepatice și musculare. Lipsa vitaminei C la om provoacă boala numită scorbut.

15.4. OLIGOZAHARIDE (OLIGOGLUCIDE)

Oligozaharidele sînt substanțe rezultate prin eliminare de apă din 2 ... 6 molecule de monozaharide. Sînt deci derivați funcționali ai monozaharidelor în care legătura între resturile de monozaharide se face prin intermediul oxigenului (legătură eterică).

După numărul de molecule de monozaharide din care se elimină apă, oligozaharidele se împart în *dizaharide*, *trizaharide*, *tetrazaharide* etc.

Cele mai importante oligoglucide sînt *dizaharidele* rezultate prin eliminarea unei molecule de apă din două molecule de hexoze:



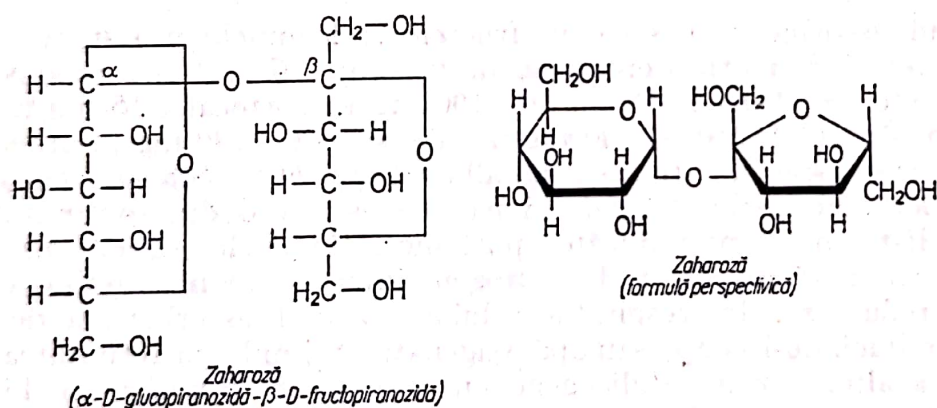
Legarea resturilor de monozaharide în oligozaharide se face totdeauna prin hidroxilul glicozidic al unei molecule. Dacă eliminarea apei se face între cei doi hidroxili glicozidici ai celor două monozaharide, se formează o legătură dicarbonilică și substanțele astfel rezultate nu prezintă proprietăți reducătoare, pentru că nu mai posedă hidroxil glicozidic liber și se numesc *dizaharide nereducătoare*.

În cazul în care eliminarea apei se realizează între oxidrilul glicozidic al unei molecule de monoglucidă și un hidroxil alcoolic al celeilalte molecule, se formează o legătură monocarbonilică. Substanța prezintă proprietăți reducătoare și poartă numele de *dizaharidă reducătoare*.

Dintre dizaharidele nereducătoare menționăm *zaharoza* (zahărul obișnuit) și *trehaloza*, iar dintre cele reducătoare amintim *maltoza*, *lactoza* și *celobioza*.

Monoglucidele care intră în compoziția oligoglucidelor se găsesc în formă piranozică și uneori furanozică, iar legătura dintre ele poate să fie α - sau β -glicozidică.

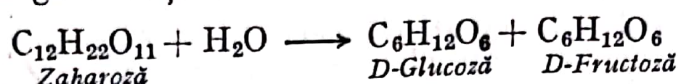
Zaharoza (α -D-glucopiranozil- β -D-fructofuranoză). Este cel mai răspândit diglucid pentru că se găsește aproape în toate plantele. Se găsește în flori, frunze, tulpini, rădăcini, tuberculi, semințe, fructe. În cantități mai mari se găsește în sfecla de zahăr (12—25%), în trestia de zahăr (14—24%) și în cocenii tineri de porumb. Molecula zaharozei este formată din α -D-(+)-glucopiranoză și β -D-(—)-fructofuranoză. Legătura dintre cele două resturi de monoglucide este realizată în pozițiile 1, 2 prin cele două grupe hidroxil glicozidice și de aceea zaharoza nu prezintă proprietăți reducătoare și nici fenomenul de mutarotație.



Zahărul se extrage din sfecla de zahăr prin difuziune. Sfecla se spală bine, se toacă mărunț sub formă de tăiței și se introduce în apă caldă. Se obține o soluție cu 12—15% zahăr alături de alte substanțe organice. Această soluție se purifică, se concentrează prin evaporare și cristalizează zahărul brut. Reziduul lichid se numește melasă și se folosește la fabricarea alcoolului etilic sau ca hrană pentru animale. Zahărul brut se rafinează prin dizolvare în apă, decolorare cu cărbune activ, filtrare, evaporare și centrifugare. Din trestia de zahăr se obține zahărul prin presare. Din suc bogat în zahăr se separă cristalele după concentrare, prin centrifugare, iar melasa rămasă se folosește la fabricarea romului.

Zaharoza este foarte solubilă în apă, din care cristalizează în sistemul monoclinic. În soluție apoasă este dextrogiră cu unghiul de rotație de $+66,5^\circ$.

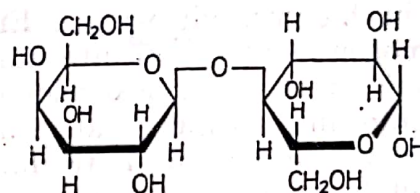
Este insolubilă în alcool și eter. Are gust dulce. Sub influența acizilor hidrolizează și rezultă glucoză și fructoză:



Hidroliza poate avea loc și prin acțiunea unor enzime din drojdii (cum ar fi zaharaza și invertaza) sau din organismele superioare. Amestecul format după hidroliză conține glucoză, cu unghiul de rotație de $+52,5^\circ$ și fructoză cu unghiul de rotație de -88° . Unghiul de rotație al amestecului rezultat este de -22° , deci soluția dextrogiră de zaharoză devine levogiră după hidroliză. De aceea procesul se mai numește și *invertirea zahărului*, iar enzima care hidrolizează zahărul s-a numit *invertază*. Zahărul invertit are proprietăți reducătoare datorită glucozei și este foarte dulce datorită fructozei. Drojdia de bere care conține invertază și zimază produce fermentația alcoolică a zahărului.

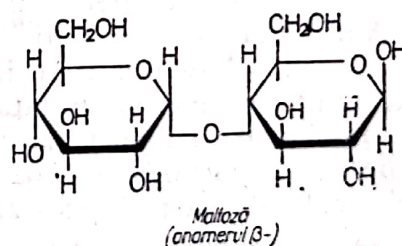
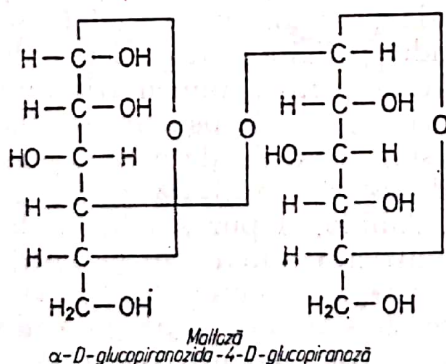
Lactoza (4-β-galactopiranozil-glucoză) este un diglucid de origine animală. Ea se găsește în diferite cantități în laptele tuturor mamiferelor. Este formată din β-galactopiranoză și α-D-(+)-glucopiranoză legate 1,4-β-glicozidic: —→

Se obține prin evaporarea zerului rămas după îndepărtarea caseinei. În stare pură lactoza se prezintă sub formă de cristale mărunte de culoare albă, puțin dulci, solubile în apă, dar insolubile în solvenți organici. Are două forme:



anomerul α- cu punctul de topire la 202°C și cu unghiul de rotație de $+90^\circ$ și anomerul β- cu *pt* la 252°C și cu unghiul de rotație de $+31^\circ$. La echilibrul $\alpha \rightleftharpoons \beta$, unghiul de rotație specifică este de $+55^\circ$. Prin hidroliză în mediu acid sau sub acțiunea unei enzime (β-galactozidază) trece în glucoză și galactoză. Lactoza este o diglucidă reducătoare pentru că are un hidroxil glicozidic liber. Nu este fermentată de drojdii, dar este fermentată de bacteriile lactice, trecând în acid lactic. Se folosește la obținerea unor făinuri nutritive și în industria farmaceutică la prepararea comprimatelor.

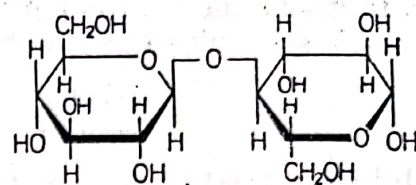
Maltoza (4-α-glucopiranozil-glucoză) este formată din două resturi de α-D-(+)-glucopiranoză legate 1,4-α-glicozidic:



A fost identificată în plante în cantități mici. Se formează în semințele germinate ale cerealelor ca rezultat al hidrolizei amidonului. În cantitate mai mare se găsește în malț (bobul de orz încolțit). Se obține prin hidroliza enzimatică a amidonului, fiind un produs intermediar la fabricarea alcoolului etilic din cereale. Este o dizaharidă reducătoare pentru că are un hidroxil glicozidic liber. De aceea se prezintă în două forme anomere. Maltoza este

ușor solubilă în apă, are gust dulce și rotația specifică de $+138^\circ$. Ea este fermentată de drojdii și rezultă alcool etilic și dioxid de carbon.

Celobioza (4- β -glucopiranozil-glucoză) este un diglucid format din β -D-(+)-glucopiranoză în care cele două resturi se leagă în pozițiile 1,4- β -glicozidice:



Celobioza se obține prin hidroliza enzimatică a celulozei. Ea apare în stare liberă în organismele unor melci și omizi precum și în stomacul ierbivorelor, singurele animale care pot asimila celuloza. Prin hidroliza celobiozei se obțin două molecule de glucoză.

15.5. POLIGLUCIDE (POLIZAHARIDE)

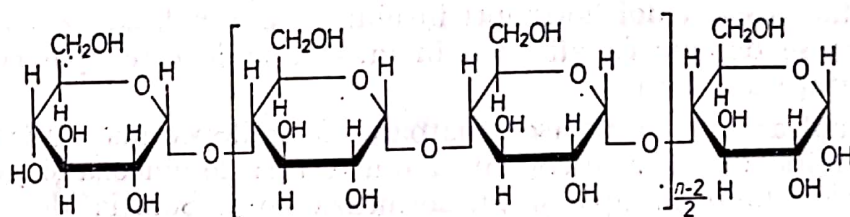
Poliglucidele sînt substanțe macromoleculare formate dintr-un mare număr de resturi de monoglucide sau derivați ai acestora, legate între ele prin legături glicozidice. Ele pot fi *omogene* sau *neomogene*. Poliglucidele omogene sînt constituite numai dintr-un singur fel de monoglucide ca hexozanii (polimeri ai hexozelor ca amidonul, celuloza, glicogenul, inulina etc.) și pentozanii (polimeri ai pentozelor ca xilanii, arabanii etc.). Poliglucidele neomogene sînt formate din mai multe tipuri de monoglucide sau derivați. Rolul poliglucidelor în organismele vii este diferit. Unele sînt substanțe de rezervă folosite pentru dezvoltarea embrionului sau ca hrană pentru organismul vegetal ori animal (amidonul, glicogenul). Altele au rol de susținere (conferă soliditate mecanică) formînd scheletul plantelor (celuloza, cea mai răspîndită substanță organică de pe glob) sau carapacea solidă a insectelor și crustaceelor (chitina). Cele mai importante poliglucide sînt următoarele: amidonul, celuloza și glicogenul.

15.5.1. AMIDONUL

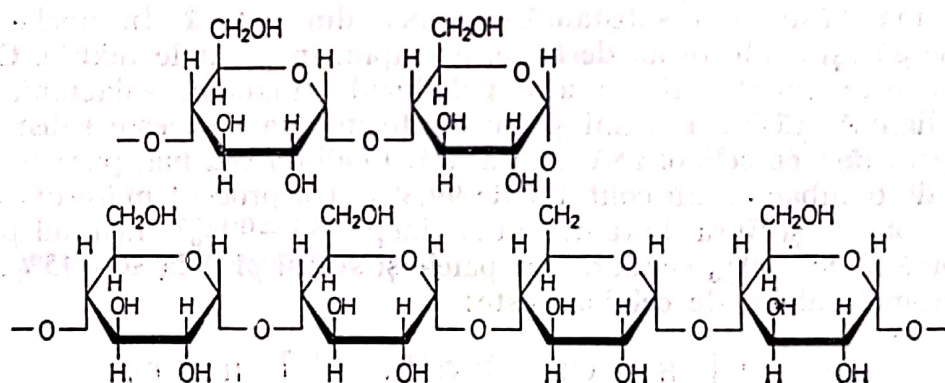
Amidonul este un glucozan cu formula moleculară $(C_6H_{10}O_5)_n$. Se formează în frunzele plantelor verzi prin procesul de fotosinteză și se depozitează sub formă de granule în diferite părți ale plantelor, în special în semințe și tuberculi. Amidonul este cel mai răspîndit poliglucid de rezervă din regnul vegetal și are un rol deosebit de important pentru alimentația omului și a animalelor, fiind cea mai însemnată sursă de glucide pentru organismul animal. Cele mai bogate surse de amidon sînt: boabele de orez (75—77%), de grâu (64—65%), de porumb (60—62%), de secară (55%), de orz (54%), de ovăz (43%), tuberculii de cartofi (18—22%). Amidonul pur se obține din cartofi sau din mălai prin spălare cu apă, care antrenează mai ușor granulele amidonului decît celelalte componente. Granulele amidonului au formă rotundă sau poliedrică și diametre cuprinse între 20—100 μ m după proveniență. Ele sînt formate din straturi vizibile la microscop, depuse concentric în jurul unui nucleu de condensare. După forma granulelor și după mărimea lor, caracteristică pentru fiecare plantă, amidonul se poate identifica la microscop.

Amidonul este o pulbere albă, higroscopică, insolubilă în apă rece. În apa caldă, granula amidonului se umflă și se sparge, rezultînd soluții vîscoase sau geluri. Dacă este apă multă, amidonul se poate dizolva datorită hidrolizei parțiale, din care rezultă produși solubili. Din soluțiile concentrate, prin răcire se obține cleiul de amidon.

Amidonul nu este o substanță simplă, ci este formată din amiloză și amilopectină. Separarea acestora este posibilă datorită diferenței de solubilitate. Amiloza este partea cea mai solubilă din interiorul granulei și amilopectina este partea mai greu solubilă din exterior. Separarea celor două părți componente nu se poate realiza complet. Se poate obține amiloză pură, dar amilopectină pură se obține mai greu. Se admite că amidonul conține 20–30% amiloză și 70–80% amilopectină (procentele diferă de la o plantă la alta). Amiloza are o structură mai unitară, fiind alcătuită numai din α -glucoză legată în pozițiile 1, 4. Formula ei este $(C_6H_{10}O_5)_n$, unde n este cuprins între 250–2 100. Macromolecula are structură filiformă elicoidală. Este solubilă în apă caldă, iar la rece precipită sub formă de pulbere albă. Nu formează cocă. Cu iodul se colorează în albastru închis. Reacția este foarte sensibilă și se folosește în chimia analitică pentru identificarea urmelor de iod. Structura amilozei este:



Amilazele, aceste enzime care hidrolizează amidonul, desfac complet amiloza în maltoză. Amilopectina care este constituită tot din resturi de α -glucoză, mai conține și substanțe minerale, în special resturi de acid fosforic. Formula ei este tot $(C_6H_{10}O_5)_n$, dar n are valori cuprinse între 6 000 și 36 000. Structura amilopectinei este:



După cum se vede, amilopectina are o structură ramificată. În afara legăturilor 1, 4- α -apar și legături 1, 6- α -glicozidice. Apare astfel o ramificație la 25–30 resturi de glucoză. Amilopectina este o substanță greu solubilă în apă. Cu iodul dă o culoare albastru-violetă. Cu apa caldă formează cocă. Prin hidroliza amilopectinei cu enzime diferite (de exemplu, cu amilaze) rămâne întotdeauna un rest de dextrine nehidrolizate. Prin prăjirea amidonului la 180–220°C se obține un procent ridicat de dextrine. Maltoza rezultată prin hidroliza enzimatică a amidonului este transformată în glucoză de către maltază. Glucoza rezultată poate fi fermentată și degradată pînă la descompunere în CO_2 , apă și energie. De aceea amidonul este o importantă sursă de energie pentru organismul animal. Pe lîngă utilizarea sa ca aliment, amidonul este folosit și pentru obținerea scrobellei, a dextrinelor, a maltozei și a glucozei. El poate fi transformat biochimic în alcool etilic (spirt), în bere sau în acid lactic (bragă, borș). Amidonul solubil se folosește în chimia analitică.

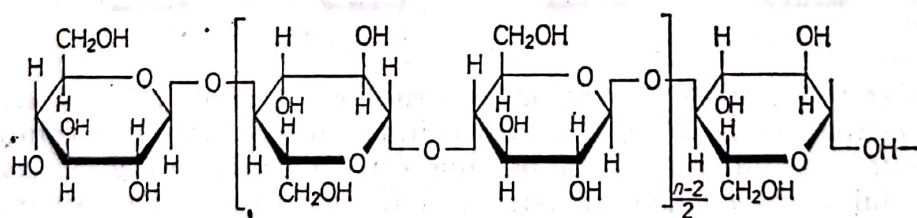
15.5.2. GLICOGENUL

Glicogenul este un poliglucid din organismul animal care are același rol cu amidonul din plante (poliglucid de rezervă folosit pentru hrănirea organismului). Glicogenul se găsește în celulele tuturor organelor animale, dar în cantități mai mari se acumulează în ficat și în mușchi. El se formează din glucidele vegetale pe care omul și animalele le consumă. Aceste glucide sînt asimilate direct (glucoza, fructoza și alte monoglucide) sau sînt mai întii hidrolizate enzimatic pînă la monoglucide (zahărul, amidonul, iar în cazul ierbivorelor se asimilează și celuloza). Monoglucidele se resorb prin mucoasa intestinală, trec în sînge și ajung în ficat unde se sintetizează glicogenul și se depozitează. Din rezerva de glicogen, organismul își transformă o parte, în mod progresiv, în glucoză realizîndu-se astfel o concentrație constantă de glucoză în sînge. Echilibrul: $\text{glicogen} + \text{apă} \rightleftharpoons \text{glucoză}$ este menținut prin acțiunea antagonistă a doi hormoni: insulina și adrenalina. O parte a glucozei din sînge se depune ca glicogen în mușchi unde este apoi consumat în cursul activității acestora.

Glicogenul are structura asemănătoare cu amilopectina, avînd molecula mult mai ramificată. El este constituit din resturi de glucoză și conține acid fosforic. Este solubil în apă și nu formează cocă. Soluția de glicogen se colorează cu iodul în roșu-brun.

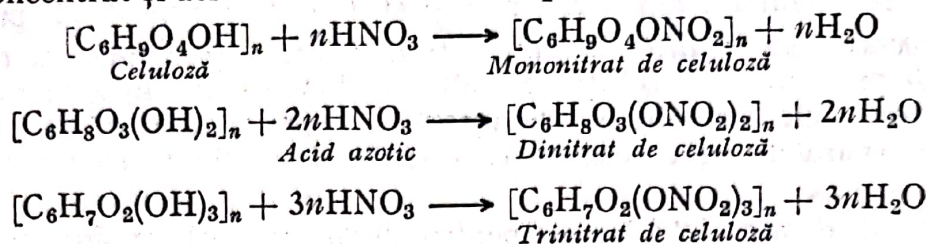
15.5.3. CELULOZA

Celuloza este substanța din care sînt construiți pereții celulelor vegetale, fiind cea mai răspîndită substanță organică din natură. În unele plante, celuloza se găsește sub formă de fibre, exemplu, în plantele textile. Celuloza din plante este amestecată cu alte poliglucide (manani, galactani, xilani, arabani), lignină, rășini, grăsimi și substanțe minerale. Aceste substanțe nu se pot separa fără ca celuloza să fie atacată. Celuloza cea mai pură se găsește în fibrele de bumbac cu un conținut de 99,8%. Un procent mare din această substanță conține și fibra de ramie, în și cîneapă (85—99%). Lemnul poate să conțină pînă la 50—60% celuloză, iar paiele și stuful pînă la 40—45%. Structura macromoleculei de celuloză este:



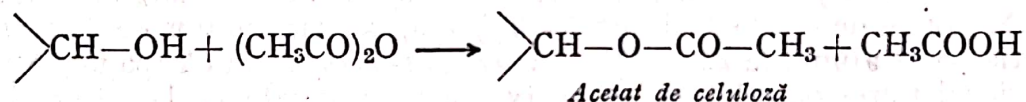
După cum se vede, celuloza este formată prin unirea 1,4- β -glicozidică a resturilor de glucoză. Macromolecula are structură filiformă și datorită regularității interferează cu rațele X ca un cristal. Resturile glucozei au trei grupe hidroxil libere, cu excepția celor de la capete care au patru grupe libere. Celuloza pură se obține din bumbac. Aceasta mai conține doar 0,26% cenușă. Se folosește pentru fabricarea hîrtiei de filtru. Pentru obținerea hîrtiei, a fibrelor artificiale și a esterilor nitrici se folosește celuloza din lemn, paie și stuf.

Reacția de esterificare. Celuloza reacționează cu un amestec de acid azotic concentrat și acid sulfuric concentrat putînd rezulta mai mulți compuși:



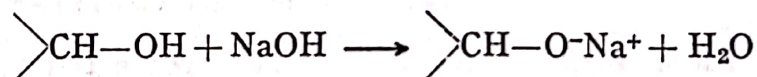
Se formează un amestec de mono, di și trinitrat de celuloză. În tehnică se fabrică două tipuri de nitrați de celuloză: unul cu conținut mare de azot (12,5—13,4%) numit *fulmicoton* și altul cu procent mic de azot (10—11,5%) numit *colodiu*. Fulmicotonul este solubil în acetonă și în eter. Prin malaxarea fulmicotonului cu eter se obține pulberea fără fum, folosită ca exploziv minier. Colodiul se dizolvă într-un amestec de alcool și eter. Cu camforul formează un compus omogen și termoplastic numit celuloză (30—40% camfor la 100 părți colodiu). Din nitroceluloza cu procent mic de azot se fabrică și lacurile folosite în tîmplărie (nitrolacul).

Prin tratarea celulozei cu anhidridă acetică și acid acetic în prezența acidului sulfuric sau a clorurii de zinc rezultă acetatii de celuloză:

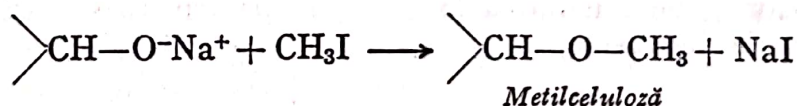


Acetatul de celuloză se folosește la fabricarea mătăsii artificiale (mătasea acetat), a unor filme mai puțin inflamabile și a lacurilor.

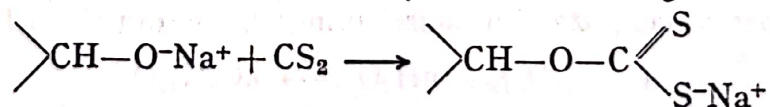
Celuloza reacționează cu soluțiile concentrate de hidroxid de sodiu și rezultă celuloza sodată:



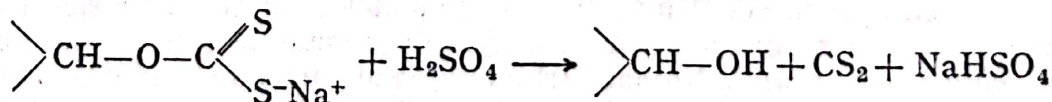
Celuloza sodată fiind un alcoxid, reacționează cu compușii halogenați și rezultă eteri:



Din celuloza sodată se fabrică celofibra și mătasea artificială. Se tratează celuloza sodată cu sulfură de carbon și rezultă xantogenatul de celuloză:



Xantogenatul de celuloză se mai numește și viscoză. Aceasta este o substanță galbenă și solubilă în apă. Prin filare și precipitare cu acid sulfuric diluat se obține firul de mătase, care este format din celuloză.



Dacă viscoza în loc să fie trasă în fire, este trasă sub formă de foi subțiri, în baia de precipitare se obține celofanul (hidrat-celuloza transparentă).

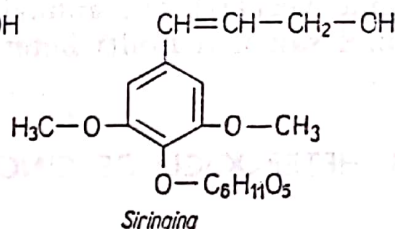
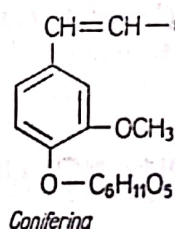
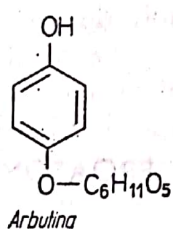
Celuloza se folosește la fabricarea hîrtiei, a mătăsii artificiale, a unor explozivi etc.

15.6. HETEROZIDE

Heterozidele sînt glicozide formate dintr-un glucid și o altă substanță numită *aglicon*. În natură se găsesc foarte multe heterozide, majoritatea lor fiind de origine vegetală și derivă de la glucoză. Se cunosc și heterozide care conțin galactoză sau pentoze. După natura agliconului, heterozidele se clasifică în următoarele categorii:

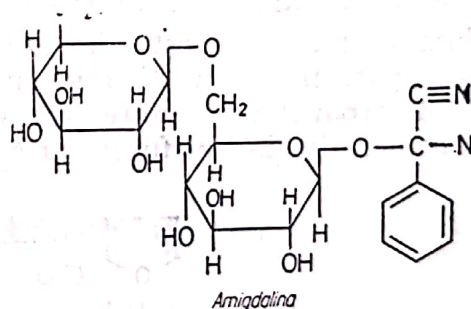
- heterozide ale alcoolilor și fenolilor;
- heterozide flavonoidice (antocianidine, flavone);
- heterozide ale sterolilor (heterozide cardiotonice, saponine);
- glicoalcaloizi;
- heterozide cu azot;
- heterozide cu sulf.

Heterozidele alcoolilor sînt foarte rare, dar ale fenolilor sînt destul de răspîndite în regnul vegetal. Mai cunoscute sînt arbutina, formată din β -glucoză și hidrochinonă, coniferina, care conține β -glucoză și alcool coniferilic, siringina, β -glucozidul alcoolului siringic:

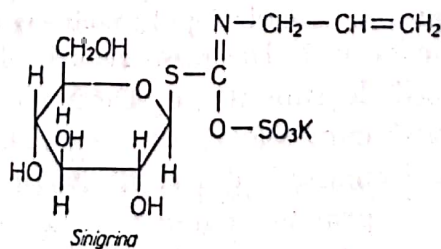


Lignina se formează din aceste heterozide. Heterozidele flavonoidice constituie unii din principalii pigmenți vegetali ca: antocianidinele și flavonele.

Heterozidele steroidice au ca aglicon un nucleu steric. Unele heterozide din această categorie au acțiune cardiotonică. Dintre heterozidele cu azot cea mai cunoscută este *amigdalina* care se găsește în simburii de migdale amare, prune, piersici, caise și zarzăr. Structura ei este:



Prin hidroliza amigdalinei se obține glucoză, aldehydă benzoică și acid cianhidric. De aceea consumul migdalelor amare poate să devină periculos de la o anumită cantitate. În muștar se găsește o heterozidă cu sulf, *sinigrina*:



Prin hidroliza sinigrinei se obține glucoză, sulfat acid de potasiu și aliisenevol. Ultima substanță dă mirosul înțepător de muștar. Heterozide cu sulf se găsesc și în hrean sau ridichi.

COMPUȘI HETEROCICLICI

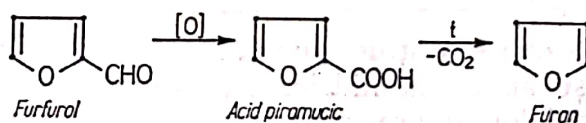
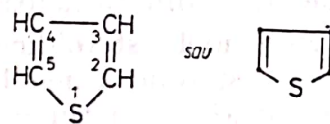
În afara ciclurilor formate numai din atomi de carbon și hidrogen se cunosc și cicluri care conțin unul sau mai mulți atomi ai altor elemente ca oxigen, azot și sulf. Ciclul care conține unul sau mai mulți atomi de altă natură decât carbonul se numește heterociclu, iar atomii, heteroatomi*. Unii dintre heterocicli au o mare stabilitate, asemănându-se cu hidrocarburile aromatice. Numeroși reprezentanți ai acestei clase de compuși organici sînt produși naturali sau sintetici cu o importanță deosebită. În produsele naturale de origine vegetală sau animală se găsesc heterocicli de cinci sau șase atomi cu unul sau mai mulți heteroatomi.

16.1. HETEROCICLI DE CINCI ATOMI, MONOHETEROATOMICI

16.1.1. GRUPA FURANULUI

Furanul este un heterociclu format din cinci atomi, cu oxigen ca heteroatom: $\longrightarrow$

Furanul nu se găsește în natură în stare liberă, dar apare în cantități mici în fracțiunile volatile ale gudroanelor obținute prin distilarea uscată a lemnului. Se poate obține pornind de la furfural prin oxidare și decarboxilare:



Furanul este un lichid incolor, cu miros de cloroform. Are T_f 31°C. Este insolubil în apă, dar se dizolvă în toți solvenții organici. Bazele nu au nici o acțiune asupra furanului. Acizii îl polimerizează și se formează o pulbere amorfă cu compoziția nedefinită. Dă ușor reacții de adiție, iar în anumite condiții poate da și reacții de substituție. Derivații furanului sînt destul de răspîndiți în natură. După cum s-a văzut, hexozele și pentozele pot forma cicluri furanozice. Cel mai cunoscut dintre derivații furanului este *furfuralul*. Acesta se obține industrial prin încălzirea pentozanilor (polipentoză) cu acid sulfuric diluat. Pentozanii se găsesc în tărîțe, coceni, coji de semințe de floarea-

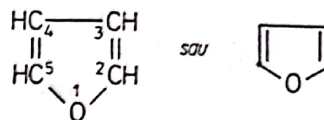
* „heteros” = străin.

soarelui etc. În aer se oxidează și se colorează în galbeni pînă la brun. Se folosește ca solvent și la obținerea unor rășini asemănătoare cu bachelita.

16.1.2. GRUPA TIOFENULUI

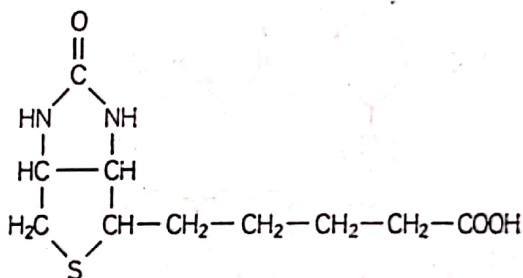
Tiofenul are un ciclu pentaatomic ce conține sulfură ca heteroatom:

Se găsește în gudroanele cărbunilor de pămînt alături de benzen. El distilă odată cu benzenul pentru că are T_f 84°C, deci foarte apropiat de punctul de fierbere al benzenului. Este un lichid incolor, insolubil în apă, solubil în solvenți organici. Are un miros slab, puțin caracteristic. Proprietățile chimice ale tiofenului sînt asemănătoare cu ale benzenului. Unii derivați ai tiofenului sînt răspîndiți în natură și au o mare importanță biologică.

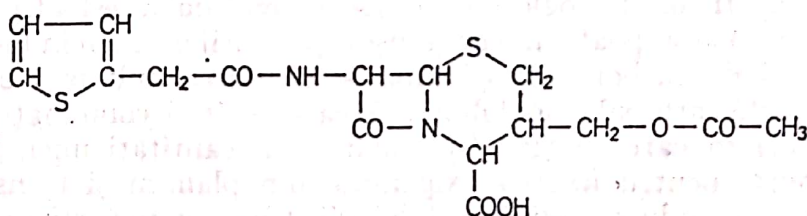


Biotina (vitamina H) este o vitamină hidrosolubilă cu structura:

Biotina are funcția de coenzimă, participînd la reacțiile enzimatice de transfer a grupării carboxil, respectiv în reacțiile de carboxilare și decarboxilare a cetoacizilor. Se găsește în cantitate mai mare în ficat, rinichi și gălbenușul de ou. Sursa de biotină pentru organismul animal este flora bacteriană din intestinul gros care este capabilă să o sintetizeze.

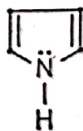


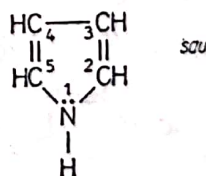
Cefalotina (keflin) este un antibiotic cu structura:

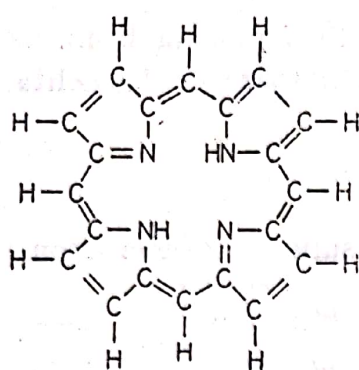


Se folosește pentru înlocuirea penicilinei la bolnavii alergici, avînd același spectru de activitate ca aceasta.

16.1.3. GRUPA PIROLULUI

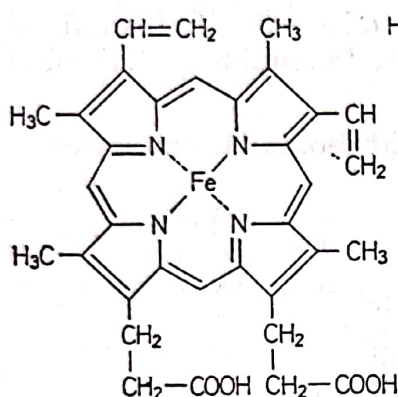
Pirolul este pentaheterociclul ce conține un atom de azot:  Se găsește în cantități mici în gudroanele cărbunilor de pămînt. Pirolul proaspăt preparat este un lichid incolor cu T_f 130°C și miros caracteristic. În aer se colorează repede în roșu-brun la lumină. În reacțiile chimice, pirolul seamănă mult cu fenolii. Pirolul are o importanță deosebită, pentru că din el derivă hemul din sînge, clorofila și unele enzime. În natură se găsesc și derivați hidrogenați ai pirolului ca: prolina, hidroxiprolina și unii alcaloizi (nicotina, cocaina, higrina etc.) care conțin în molecula lor un nucleu piro-
lidinic.



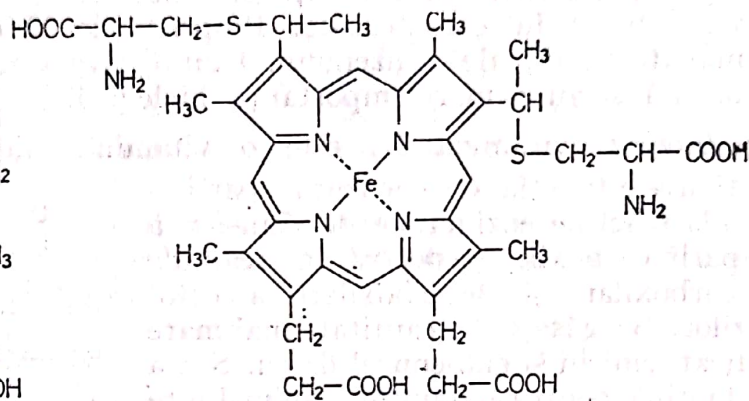


Nucleu porfinic

Hemul, clorofila, citocromii, coenzimele peroxidazelor și ale catalazei conțin în moleculă un nucleu format prin condensarea a patru molecule de pirol și patru grupe metenil. Acesta se numește *nucleu porfinic*. Toate celulele vegetale și animale au proprietatea de a-și constitui nucleul pirol și coloranții tetrapirolici. Viața întregului regn vegetal și a celui animal depinde de capacitatea acestora de a-și forma nucleele tetrapirolice. Toate substanțele arătate sus diferă prin substituenții atomilor de hidrogen din cele opt poziții, cu radicali sau resturi de diferite substanțe.

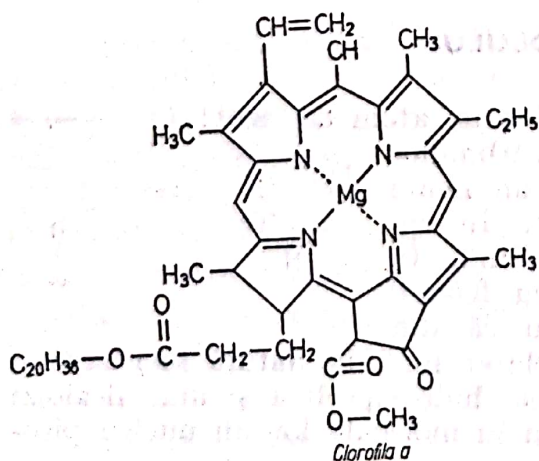
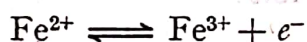


Hemul



Citocromul C

Hemul intră în compoziția hemoglobinei. El conține un atom de fier divalent. Este pigmentul respirator pentru că în plămâni oxigenul se fixează pe molecula de hemoglobină prin valențele reziduale ale fierului și rezultă oxihemoglobina. În oxihemoglobină, oxigenul molecular este fixat prin legături slabe și de aceea poate fi cedat ușor țesuturilor, refăcându-se hemoglobina. Cu oxidul de carbon hemoglobina se combină mult mai ușor decât cu oxigenul și rezultă carboxihemoglobina. Aceasta este o combinație stabilă. De aceea în atmosfera care conține CO chiar și în cantități mici, hemoglobina devine improprie pentru fixarea oxigenului din plămâni și transportarea lui în țesuturi, producându-se asfixia celulei vii. Citocromii participă la reacțiile biochimice de oxido-reducere prin transfer de electroni. Funcția citocromilor se bazează pe proprietatea fierului de a se oxida și reduce reversibil după reacția:



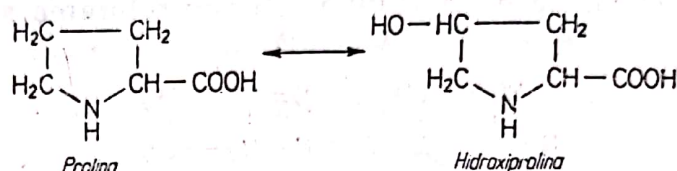
Clorofila a

Citocromul C conține două molecule de cisteină, ale căror grupe carboxilice sînt legate de o proteină cu masă moleculară mică. El intervine în oxidarea finală a hidrogenului și acționează intermediar între dehidrazele reduse și citocromoxidază avînd rol de transportor de electroni.

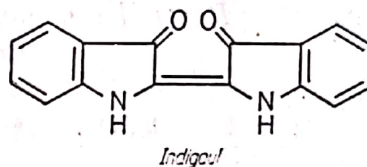
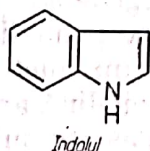
Cloroplastele din organele verzi ale plantelor conțin clorofile (clorofila a și b). Ele au magneziu în nucleu. Cea mai importantă este clorofila a pentru că ea absoarbe energia luminoasă și primește și pe cea absorbită de celelalte clorofile sau

pigmenți colorați din cloroplaste. Clorofilele sînt însoțite de xantofile și de carotenoizi. Clorofilele conțin un rest de fitol sub formă de ester. Enzima numită clorofilază hidrolizează toamna clorofila înlocuind fitolul cu alcoolul etilic. Astfel culoarea verde dispăre. Prin acțiunea acizilor tari asupra clorofilelor se elimină magneziul și fitolul.

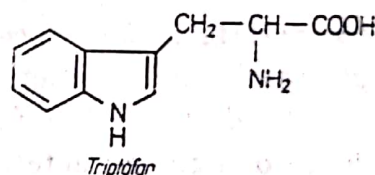
Prolina și *hidroxiprolina* sînt aminoacizi care conțin un nucleu pirolidinic. Ele predomină în structura collagenului și gelatinei, proteine ale țesutului conjunctiv. Gruparea amină participă la formarea ciclului pirolidinic:



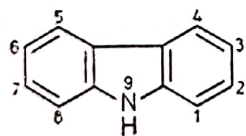
Un derivat important al pirolului este *indolul* (benzopirolul). A fost identificat liber în unele uleiuri eterice cum este uleiul de flori de portocal. În cantități mai mari se găsește în gudronul cărbunilor de pămînt, de unde se și extrage industrial. Un derivat cunoscut a indolului este colorantul albastru numit *indigo*.



Indigoul este cunoscut din antichitate în Egipt și India. El era extras din plantele din genul indigofera. A fost sintetizat în secolul al XIX-lea. Cel mai important derivat al indolului este *triptofanul* care a fost descoperit în produșii de digestie din intestinul subțire. Este un aminoacid strict necesar. Se găsește în alge, în frunze, în spanac și sfeclă. Organismul animal nu poate sintetiza nucleul indolic. În plante se găsesc numeroși alcaloizi derivați de la triptofan ca graminele, stricnina, brucina etc.

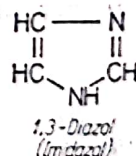
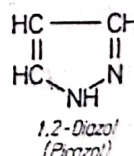
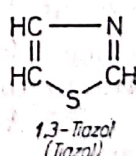
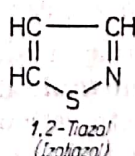
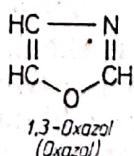
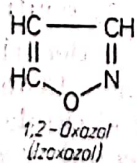


Carbazolul (dibenzopirolul) se găsește în gudroanele cărbunilor de pămînt în cantități mari alături de antracen și fenantren. Este substanță cristalină cu *T_f* 245–247°C. Are un caracter slab acid. Cu acetilena, la 150°C și sub presiune se obține *N*-vinilcarbazolul, care trece într-un polimer flexibil și transparent folosit ca izolator electric. Carbazolul se folosește și la fabricarea unui colorant de sulf numit *albastru hidron*.

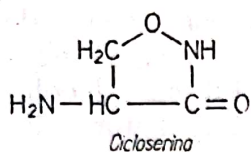


16.2. HETEROCICLI DE CINCI ATOMI DIHETEROATOMICI

Prin înlocuirea unui atom de carbon din furan, tiofen sau pirol, cu azot, rezultă heterocicli numiți *azoli*. Principalii azoli sînt:

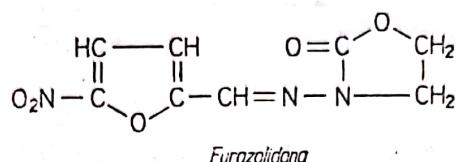


În natură se găsesc mulți derivați ai azolilor cu o importanță deosebită.



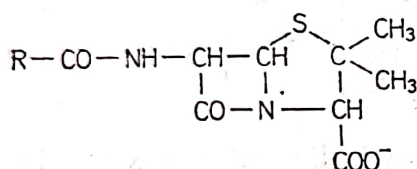
Izoxazolul. Este un lichid cu miros de piridină cu T_f 95°C. Un derivat al izoxazolului este antibioticul cicloserina obținut din mediile de cultură ale microorganismelor *Streptomyces garifalus*, *Streptomyces lavandulae* sau *Streptomyces orchidaceus*, care se folosește pentru tratarea tuberculozei.

Oxazolul este o bază slabă cu miros asemănător cu al piridinei. Un derivat al oxazolului este *furazolidona*, un chimioterapic folosit contra infecțiilor intestinale și a trichomonazei. Are un nucleu nitrofuranic și unul oxazolic.



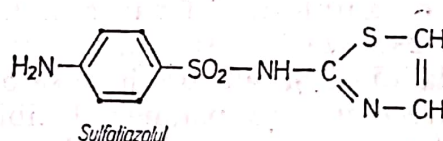
Tiazolul este un lichid cu T_f 117°C, cu miros și proprietăți asemănătoare cu piridina. Se cunosc numeroși derivați ai tiazolului.

— **Penicilina**, este un antibiotic de mare valoare, extras din unele specii de mucegaiuri (*Penicillium notatum* și *Penicillium chrysogenum*). Nucleul de bază este acidul 6-amino-penicilinic, un acid monobazic format dintr-un inel tiazolic și unul β-lactamic. Fiecare penicilină are un alt radical, iar grupa acidă se găsește sub formă de sare cu Na^+ , K^+ sau procaină. Sub influența umidității, a acizilor și bazelor penicilina își pierde activitatea. În soluție apoasă



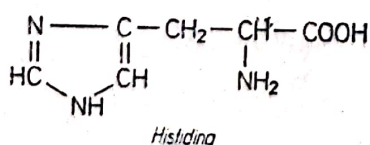
este nestabilă. De aceea substanța se păstrează numai sub formă de pulbere închisă ermetic în flacoane.

— **Sulfatiazolul** și **ftalilsulfatiazolul** sînt sulfamide derivate de la tiazol. Ele au o acțiune bacteriostatică pentru că pot inhiba anumite reacții biochimice, indispensabile vieții bacteriilor (împiedică acțiunea acidului p-aminobenzoic necesar dezvoltării lor).



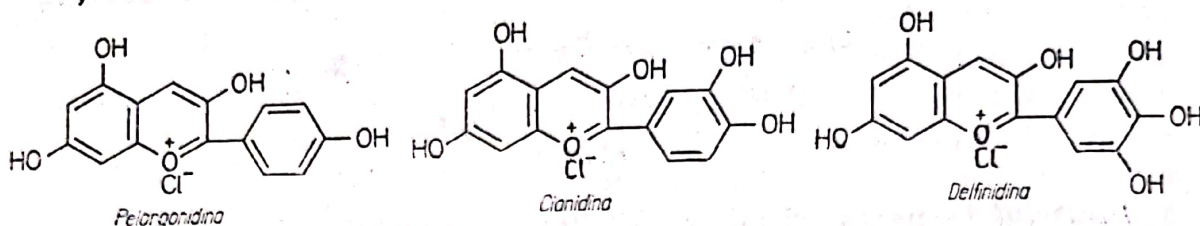
Imidazolul este o substanță cu caracter bazic, formînd săruri cu acizii tari. Formează cristale incolore cu t_f 90°C, foarte solubile în apă. În natură se găsesc mulți derivați ai imidazolului.

— **Histidina** (imidazolalanina) este un aminoacid cristalin, cu gust dulce, solubil în apă. Vegetalele sintetizează histidina. Organismul animal distruge ușor nucleul imidazolic. Este o substanță cu acțiune antianemică, pentru că



reface globulele roșii. Histidina este decarboxilată în organismul animal și transformată în histamină. Aceasta este un vasodilatator al capilarelor sanguine. Histamina apare și în regnul vegetal (*Secale cornutum*) alături de alți alcaloizi.

de benzopiriliu. Astfel, antocianidinele care formează coloranții roșii și albaștrii ai florilor, fructelor și frunzelor, sînt săruri de benzopiriliu cu diverși

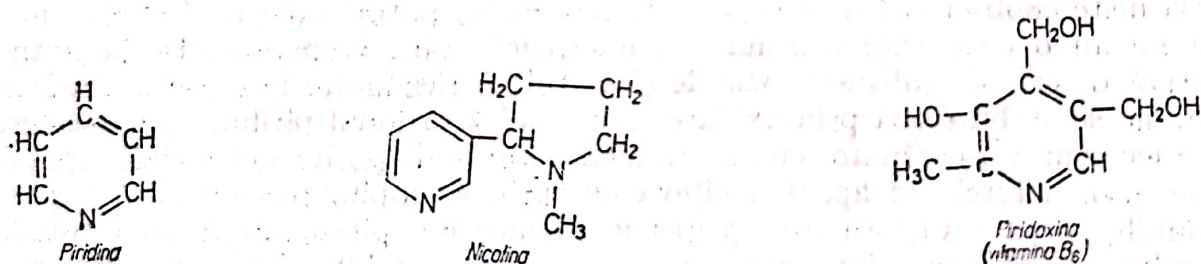


substituenți. Antocianidinele cu acizii minerali formează săruri de culoare roșie.

Piridina. Se obține din gudroanele cărbunilor de pămînt. Este un lichid incolor cu T_f 116°C și cu miros caracteristic, neplăcut. Se dizolvă în apă, alcool și eter. Este un bun solvent pentru multe substanțe. Este o bază slabă. Caracterul chimic al piridinei este asemănător cu al benzenului. Nucleul piridinic apare în mulți produși naturali ca: alcaloizi vegetali (nicotina) și vitamine (vitamina B₆ și PP).

Nicotina este principalul alcaloid din tutun. În cantități mici apare și în alte specii de plante. Este un lichid incolor, levogir, cu T_f 246°C. În doze mici nicotina activează celulele ganglionilor vegetativi, iar în doze mari, întâi îi activează, apoi îi paralizează. Fiind substanță toxică, nu se folosește în medicină.

Vitamina B₆ înglobează trei substanțe: *piridoxina* (alcool), *piridoxalul* (aldehidă) și *piridoxamina* (amină). Esterii fosforici ai piridoxalului și piridoxaminei sînt coenzime ale transaminazelor și aminoaciddecarboxilazelor, intervenind deci în metabolismul substanțelor proteice. Vitamina B₆ se găsește în drojdia de bere, cereale, legume, ficat, mușchi și lapte.



Nicotinamida este vitamina folosită pentru tratarea pelagrei. Ea intră în componența coenzimelor, enzime care intervin în metabolismul glucidelor și lipidelor. Se găsește în drojdie, carne de vită și de pasăre, cereale etc. La om vitamina PP se depozitează în ficat.

Chinolina este 2,3-benzopiridina. Se găsește în cantități foarte mici în gudroanele cărbunilor de pămînt. Se obține în cantități mai mari prin sinteză. Chinolina este un lichid cu miros caracteristic, insolubil în apă, cu T_f 238°C. De la ea derivă o clasă de alcaloizi printre care se numără:

Izochinolina nu apare liberă în natură, dar nucleul ei se găsește în numeroși alcaloizi. Este o substanță solidă cu T_t 24°C și T_f 240°C. Are miros asemănător cu benzaldehida. Are caracter bazic și poate forma săruri cu acizii. Dintre alcaloizii cu nucleu izochinolinic cel mai cunoscut este papaverina.

